Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

153. BAND, 5. HEFT

MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 18. OKTOBER 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 153 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen Seite

Sjöström, E., und **W. Rittner,** Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkaloidsalze durch Kationenaustausch und nachfolgende komplexometrische Titration 321

Wehber, P., und **W. Johannsen,** Chelatometrie. XI. Nitrilotriessigsäure (NTA) als Maßlösung. Kupferbestimmung bei $p_H \sim 9$ 324

Degenhardt, H., Die Bestimmung kleiner Zirkoniumgehalte in Gesteinen, Mineralen und Gewässern. Mit 1 Textabbildung 327

Bode, H., Über das Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung des Selens mit SO_2 aus salzsauren Lösungen 335

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Die gravimetrische Halbmikrobestimmung des Palladiums mit Piaselenol 352

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der analytischen Abteilung der Arzneimittelfabrik Orion Oy, Helsinki, Finnland

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkaloidsalze durch Kationenaustausch und nachfolgende komplexometrische Titration

Von

EERO SJÖSTRÖM und WALTER RITTNER

(Eingegangen am 23. Juli 1956)

Die Verwendung sowohl von schwach als auch stark basischen Anionenaustauschern für die Bestimmung der Alkaloide ist von mehreren Autoren untersucht worden[4,5]. Eine solche quantitative Alkaloidbestimmung wird im wesentlichen auf folgendem Wege ausgeführt: Die alkoholische Probelösung wird durch einen Anionenaustauscher in Hydroxylform geschickt, wobei die Alkaloide als freie Basen in den Durchlauf gehen und sich dort mit Säure titrieren lassen. Die Verwendung eines schwach basischen Harzes bietet den Vorteil, daß eventuell in Lösung vorhandene, schwach basische Verunreinigungen, wie gewisse Amine, nicht ausgetauscht werden. Andererseits erhält man für die schwach basischen Alkaloide, wie z. B. Ephedrin, zu niedrige Werte, weil sie sich nicht quantitativ umsetzen lassen. Bei Verwendung eines stark basischen Harzes werden dagegen alle in Lösung befindlichen Kationen bestimmt.

Kationenaustauscher sind früher bei der Analyse der Alkaloide zur Abtrennung gewisser Verunreinigungen verwandt worden[1]. Beim Durchgang der Probelösung durch einen Kationenaustauscher werden die Alkaloide von dem Harz festgehalten, während die Verunreinigungen in den Durchlauf gehen. Nach der Eluierung lassen sich die Alkaloide im Eluat störungsfrei bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurden andere Möglichkeiten für eine quantitative Bestimmung der Alkaloidsalze durch Kationenaustausch untersucht. Man ging von dem Gedanken aus, die Alkaloid-Ionen gegen Magnesium-Ionen auszutauschen und die letzteren durch komplexometrische Titration zu bestimmen. Die Versuche zeigen, daß in wäßriger Lösung die Umsetzung mit Magnesium bei allen untersuchten Alkaloiden quantitativ verläuft. Weil sich das ausgetauschte Magnesium mit sehr geringen Wassermengen aus dem Harz auswaschen läßt, sind die Bestimmungen schnell durchzuführen. Einmal gibt diese Methode die Möglichkeit, sehr kleine Alkaloidmengen zu bestimmen, da man mit der komplexometrischen Titration[7] oder auf colorimetrischem Wege[3] äußerst geringe Magnesiumkonzentrationen erfassen kann. Zum anderen werden

in diesem neutralen Medium leicht hydrolysierbare Alkaloide wie Atropin und Scopolamin nicht verseift. Es ist jedoch offenbar, daß dieses Verfahren nur für die Bestimmung reiner Alkaloidsalzlösungen verwendbar ist, weil auch andere ionisierbare Verbindungen ausgetauscht werden.

Durchführung der Versuche

Verwandt wurde der stark saure Kationenaustauscher Dowex-50. Das Harz wurde gemahlen, zu einer Korngröße von 0,15—0,30 mm ausgesiebt und auf dem üblichen Wege gereinigt[6]. Die Austauschersäulen waren von Standardtypus[6] mit einer Austauscherschicht von 9×160 mm, deren Kapazität etwa 25 mval betrug. Das Harz wurde mit 100 ml einer 1 m Magnesiumsulfatlösung gesättigt und solange mit Wasser gewaschen, bis sich im Durchlauf gegen Erio T kein Magnesium mehr nachweisen ließ. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen etwa 0,5 ml/min.

Das Magnesium wurde mit 0,01 bzw. 0,001m Komplexon III-lösung titriert, wobei der Verbrauch an Maßlösung zwischen 20 ml und 40 ml lag[7]. Zur Verschärfung des Umschlagspunktes wurde die jeweils zu titrierende Lösung auf etwa 50° C erwärmt.

Der Nachweis der Alkaloidsalze im Durchlauf erfolgte durch spektralphotometrische Messung im UV-Bereich der jeweils maximalen Extinktion (Unicam SP-500 Spektralphotometer)[2].

Ergebnisse

Die zahlenmäßigen Ergebnisse einer fraktionierten Waschung von Magnesium nach der Umsetzung mit Atropinsulfat, Chininhydrochlorid und Cocainhydrochlorid sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß das ausgetauschte Magnesium in allen Fällen nach einem Durchlaufvolumen von mindestens 18 ml aus der Säule verdrängt ist.

Tabelle 1. *Waschung des umgesetzten Magnesiums*
(Einlauf 15 mg Alkaloidsalz in 5 ml Wasser)

Durchlauf ml	% der theoretischen Magnesiummenge		
	Atropinsulfat	Chininhydrochlorid	Cocainhydrochlorid
2	—	—	—
4	—	—	—
6	17,2	3,0	16,0
8	56,5	31,5	61,1
10	86,0	61,6	94,8
12	92,7	84,5	99,8
14	96,1	96,5	—
16	98,5	100,5	—
18	99,9	—	—
25	—	—	—

Tab. 2 gibt Beispiele zur Bestimmung einiger Alkaloidsalze in verschiedenen Mengen.

Tabelle 2. *Bestimmung verschiedener Alkaloidsalze*

Alkaloidsalz	Eingeführt mg	Gefunden mg	Fehler %
Atropinsulfat	15	15,02	+ 0,1
	30	29,98	— 0,1
	60	60,00	± 0,0
	100	99,93	— 0,1
Chininhydrochlorid . . .	15	15,15	+ 1,0
	30	30,27	+ 0,9
	60	60,51	+ 0,9
	100	100,90	+ 0,9
Chininsulfat	15	14,97	— 0,2
	30	29,90	— 0,3
	60	59,90	— 0,2
	100	99,70	— 0,3
Cocainhydrochlorid	15	15,00	± 0,0
	30	30,02	+ 0,1
	60	59,95	— 0,1
	100	100,05	+ 0,1
Äthylmorphinhydrochlorid	15	14,96	— 0,2
	30	30,04	+ 0,1
	60	60,08	+ 0,1
	100	100,01	± 0,0
Methylscopolaminnitrat .	15	15,03	+ 0,2
	30	29,96	— 0,1
	60	60,05	+ 0,1
	100	99,90	— 0,1
Ephedrinhydrochlorid . .	15	15,05	+ 0,3
	30	30,16	+ 0,5
	60	60,20	+ 0,3
	100	100,15	+ 0,2

Zur Waschung wurden 50 ml Wasser verwandt. In keinem Falle konnten auch nur Spuren von Alkaloidsalzen im Durchlauf nachgewiesen werden. Wie aus den angegebenen Zahlen zu ersehen ist, ergibt diese Bestimmung sehr zufriedenstellende Werte. Es sei an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen, daß bei Durchführung der Versuche in 70%igem Äthanol die Sorption nicht quantitativ verlief; man fand demnach bei der Bestimmung zu niedrige Resultate.

Versuche zur Feststellung des Durchbruchs für Atropinsulfat zeigten, daß der Durchbruchspunkt unter den beschriebenen Bedingungen schon nach Ausnutzung von etwa 30% der Totalkapazität eintrat, und demgemäß wies die Durchbruchskurve auch eine sehr schwache Steigung auf. Es läßt sich aus diesen Ergebnissen schließen, daß die Gleichgewichtseinstellung relativ langsam vor sich geht. Die Durchbruchskapazität genügt jedoch, um das Harz ohne weitere Behandlung als Waschen für

viele Bestimmungen zu verwenden. Wegen der schwierigen Regenerierung erwies es sich als zweckmäßig, das Harz nach Erschöpfung der Durchbruchskapazität zu verwerfen.

Wie schon erwähnt, werden bei diesem Verfahren auch ionisierbare Verunreinigungen mitbestimmt. Man erhält z. B. bei überneutralisierten Salzen zu hohe Werte, weil neben dem Alkaloidkation auch noch das Hydronium-Ion der überschüssigen Säure ausgetauscht wird. Andererseits bietet diese Methode dadurch die Möglichkeit, die Reinheit der Alkaloidsalze zu kontrollieren.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode mitgeteilt, nach der Alkaloidsalze durch Kationenaustausch mit Magnesium in wäßriger Lösung bestimmt werden können. Das Magnesium wird nach Waschung der Austauschersäule im Durchlauf komplexometrisch titriert. Die Methode ist schnell, zur Messung kleiner Mengen von Alkaloidsalzen verwendbar und ergibt genaue Resultate.

Literatur

[1] Büchi, J., u. F. Furrer: Arzneimittel-Forsch. **3**, 1 (1953); vgl. diese Z. **142**, 62 (1954). — [2] Ellinger, F.: Absorptions-Spektroskopie im Ultraviolett. Den Haag 1938. — [3] Gasser, J. K. R.: Analyst **80**, 482 (1955); vgl. diese Z. **150**, 219 (1956). — [4] Gundersen, F. O., R. Heiz u. R. Klevstrand: J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 608 (1953); vgl. diese Z. **142**, 63 (1954). — [5] Jindra, A.: J. Pharmacy Pharmacol. **1**, 87 (1949). — [6] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Stockholm: Almqvist & Wiksell 1952, und New York: Wiley & Sons 1953. — [7] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag 1955.

Dr. Eero Sjöström, Arzneimittelwerk Orion Oy, Nilsiänkatu 10—14, Helsinki (Finnland)

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A.G., Hamburg-Wilhelmsburg

Chelatometrie. XI*

Nitrilotriessigsäure (NTA) als Maßlösung. Kupferbestimmung bei $p_H \sim 9$

Von

Peter Wehber und Werner Johannsen

(Eingegangen am 9. Juli 1956)

In einer vorhergehenden Mitteilung[2] wurde über komplexometrische Titrationen von Eisen(III)-Ionen bei p_H 2 und von Kupfer(II)-Ionen bei p_H 5,0—6,0 mit 0,1 m Nitrilotriessigsäure(NTA)-lösung berichtet. Solche

* Mitteilung X dieser Reihe: diese Z. **153**, 253 (1956).

Bestimmungen mit NTA-Maßlösung werden im folgenden als Nitrilometrie bezeichnet*. Zur Festlegung des Titrationsendes dienten dabei der p_M- bzw. der ihm proportionale Redox-Sprung. Durch passend gewählte Indicatoren, wie Chromazurol S, Murexid und Variaminblau B-Base wird bei diesen Komplexbildungsreaktionen eine visuelle Ermittlung des Äquivalenzpunktes ermöglicht. Es war nun naheliegend, den Arbeitsbereich der Nitrilometrie bis in das alkalische Gebiet zu erweitern. Nachfolgend werden für die Kupferbestimmung zwei Arbeitsweisen mitgeteilt.

I. Titration von Kupfer(II)-Ionen mit 0,1 m Nitrilotriessigsäure(NTA)-lösung gegen Murexid bei $p_H \sim 9$

Zu 100 ml schwach saurer Kupfer(II)-chloridlösung (p_H 3—4) gibt man einige ml p_H 10-Puffer (35 ml 25%ige NH_3-Lösung und 5,4 g NH_4Cl mit Wasser zu 100 ml auffüllen) sowie etwas Murexid. Dann titriert man bei Zimmertemperatur mit 0,1 m NTA-Lösung (Herstellung nach [2]) bis zum Farbwechsel von Gelb (Grün) nach Rotviolett (Blauviolett). (Die in Klammern stehenden Farben treten bei höheren Kupfer(II)-Ionenkonzentrationen auf.)

Der reversible Farbwechsel erfolgt auf etwa 2 Tropfen (0,06 ml) der 0,1 m Maßlösung und ist einwandfrei bestimmbar. Titrationsergebnisse (25 ml-Büretten mit 0,05 ml Teilung; Titerstellung der Lösungen nach früher[2] mitgeteilten Methoden) enthält die Tab. 1.

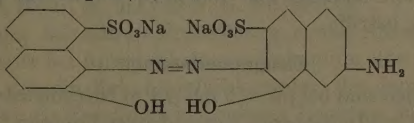
Tabelle 1

mg Cu			mg Cu		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
6,4	6,3	— 0,1	25,4	25,5	+ 0,1
12,7	12,7	0,0	31,8	32,0	+ 0,2
15,9	16,0	+ 0,1	38,1	38,2	+ 0,1
19,1	19,1	0,0	63,5	63,5	0,0

Die Konzentration von 30 mg Cu/100 ml sollte nicht wesentlich überschritten werden.

II. Titration von Kupfer(II)-Ionen mit 0,1 m Nitrilotriessigsäure(NTA)-lösung gegen Ponceau 3R bei $p_H \sim 9$

An Stelle von Murexid läßt sich auch Ponceau 3 R (Bayer)** gut als Metallindicator für Kupfer(II)-Ionen verwenden.



* Es wird weiter vorgeschlagen, die Chelatometrie in Entametrie (Äthylendiamintetraessigsäure), Chentametrie (1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure) usw. einzuteilen.

** Schultz-Lehmann, 7. Aufl., Nr. 244.

Ponceau 3 R löst sich leicht mit roter Farbe und bildet z. B. bei p_H 6—10 mit Kupfer(II)-Ionen grünliche (blaugrüne) Metallchelate. Diese eignen sich besonders bei $p_H \sim 9$ für die Chelatometrie. Bei der zur Arbeitsweise I analogen Titration mit 0,1 m NTA-Lösung erfolgt ein gut sichtbarer Farbwechsel nach Rot (Violett). Der Indicator arbeitet reversibel.

Titrationsergebnisse zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

mg Cu			mg Cu		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
6,4	6,3	— 0,1	25,4	25,3	— 0,1
12,7	12,7	0,0	31,8	31,7	— 0,1
12,7	12,7	0,0	38,1	38,0	— 0,1
19,1	19,1	0,0	44,5	44,5	0,0

Für die Störungsabschätzung orientiere man sich in den vorhergehenden Mitteilungen[2, 3].

Diskussion der Titrationsmethoden

Theorie und Praxis scheinen bei diesen Titrationen weniger gut übereinzustimmen. Das zeigt eine Abschätzung der Titrationsverhältnisse von I. Dafür wurden die Logarithmen der scheinbaren Stabilitätskonstanten von Kupfer(II)-NTA und Kupfer(II)-Murexid in Tab. 3 zusammengestellt (nach SCHWARZENBACH[1]). Der stark auflockernde Einfluß durch Amminkomplexe[1] blieb dabei unberücksichtigt.

Tabelle 3

	log K′		
p_H =	8	9	10
Cu(II)-NTA	11,2	12,2	12,7
Cu(II)-Murexid . . .	10,2	12,2	13,6

Nach den log K′-Werten der Tab. 3 sollte Cu(II)-Murexid bei $p_H > 9$ nicht mehr durch NTA zerlegt werden und auch bei p_H 8—9 liegen noch keine günstigen Verhältnisse vor. Dabei wird unterstellt, daß die Schwächung durch Amminbildung den Indicator- sowie den NTA-Komplex etwa gleich stark betrifft.

Zusammenfassung

Kupfer(II)-Ionen sind bei $p_H \sim 9$ mit 0,1 m Nitrilotriessigsäure(NTA)-lösung gegen die p_M-Indicatoren Murexid oder Ponceau 3 R (Bayer) bei 20° C titrierbar.

Zur Nomenklatur der Chelatometrie wird vorgeschlagen, diese in Nitrilometrie, Entametrie, Chentametrie usw. einzuteilen.

Literatur

[1] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Enke 1955. — [2] Wehber, P.: diese Z. **149**, 419 (1956). — [3] Wehber, P.: diese Z. **153**, 249 (1956).

P. Wehber, Kiel, Lantziusstr. 13

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut
der Universität Göttingen

Die Bestimmung kleiner Zirkoniumgehalte in Gesteinen, Mineralen und Gewässern*

Von
Heinz Degenhardt

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 26. Juli 1956)

Für geochemische Untersuchungen wurde ein analytisches Verfahren benötigt, mit welchem sich der Zirkoniumgehalt in Gesteinen und Mineralien bestimmen läßt. Die in den Gesteinen zu erwartenden Zirkoniumgehalte liegen durchschnittlich etwa zwischen 20—500 g Zr/t, so daß ein colorimetrisches Verfahren am zweckmäßigsten erschien. Da für Zr-Bestimmungen in Silicaten — besonders für geringe Gehalte — keine brauchbaren Methoden in der Literatur beschrieben sind, mußte ein geeignetes Verfahren ausgearbeitet werden. Außerdem war es notwendig, für Zr-Gehalte von weniger als 1 g Zr/t (z. B. in Salzen, Gewässern) eine Methode zu finden, die es erlaubt, geringe Spuren Zirkonium quantitativ anzureichern. Das Verfahren ist nachstehend beschrieben.

1. Das colorimetrische Bestimmungsverfahren

Von den colorimetrischen Methoden wurde die Bestimmung des Zirkoniums mit alizarinsulfosaurem Natrium (Alizarin S) herangezogen. Dieses Verfahren übertrifft an Empfindlichkeit und Genauigkeit die besten gravimetrischen Bestimmungsmethoden. Die Schwierigkeiten für eine Zirkoniumbestimmung beginnen mit der Anwendung dieser Methode auf die Silicatanalyse. Das vorliegend beschriebene Verfahren ist eine Fortführung der Arbeiten von de Boer[2], Liebhafsky u. Winslow[6], Green[4], Hök[5], H. Mayer u. G. Bradshaw[7].

Wird zu einer salzsauren Probelösung etwas Alizarin S-lösung zugesetzt, dann tritt bei Anwesenheit von Zirkonium eine violette Färbung auf. Es bildet sich ein Zirkoniumfarbkomplex, der dem Beerschen Gesetz genügt. Für die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist die Säurestärke des Mediums von Bedeutung: Je saurer die Lösung, um so unempfindlicher ist die Reaktion.

* Nähere Einzelheiten s. bei H. Degenhardt, Dissertation, Göttingen 1956.

Außer Zirkonium bilden auch noch andere Metall-Ionen wie z. B. Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Ce^{3+}, Th^{4+}, Hf^{4+} usw. Alizarinfarblacke, die jedoch nur in einem p_H-Gebiet von über 2 beständig sind. Die Störung durch diese Elemente kann verhindert werden, wenn man bei einem p_H-Wert von etwa 1 arbeitet. So benutzt z. B. GREEN[4] 0,1 n Salzsäure und gibt als untere Nachweisbarkeitsgrenze 20 μg ZrO_2/100 ml an. HÖK[5] führt den Nachweis in 0,2 n salzsaurem Medium durch und erreicht als untere Grenze 20 μg Zr/100 ml. Beide Autoren messen 1, bzw. 2 Std nach Reagenszugabe, der Farblack wird bei Zimmertemperatur gebildet. Eigene Versuche ergaben aber, daß die Zeit, welche zur vollständigen

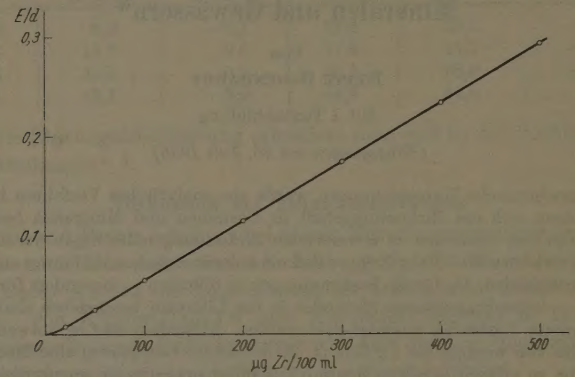


Abb. 1. Eichkurve (*E* Extinktion, *d* Schichtdicke)

Entwicklung der Farbtiefe bei 18° C erforderlich ist, je nach Zirkoniumkonzentration 12—24 Std beträgt. Das bedeutet, daß keine dieser nach 2 Std gemessenen Lösungen ihren Farbendwert erreicht hatte. Somit haben die genannten Autoren die erreichbare Empfindlichkeit nicht völlig ausgenutzt. Nach Angaben von GREEN[4] soll nach längerem Stehen ein störendes Ausflocken des Zirkoniumalizarinkomplexes eintreten. Eigene Versuche zeigten jedoch, daß dafür die nichtabgetrennten Begleit-Ionen, wie z. B. kleine Mengen Kieselsäure, Neutralsalze usw. verantwortlich sind. Auch verlangsamt ein hoher Gehalt von Neutralsalzen die Ausbildung der Farbstärke. Es ist deshalb unerläßlich, die störenden Begleit-Ionen abzutrennen und mit vollkommen reinen Lösungen zu arbeiten.

Die Ausbildung der Farbstärke ist eine Zeit-Temperaturreaktion. Es hat sich gezeigt, daß man durch Erwärmen der Probelösung die erwünschte endgültige Farbtiefe in kurzer Zeit erreichen kann, ohne daß Ausflockung eintritt. Man erhitzt die Probelösung 3 min lang im kochenden Wasserbad, läßt auf Zimmertemperatur abkühlen und mißt nach 2 Std. Eine

nach diesem Verfahren aufgenommene Eichgerade verschiebt sich gegenüber den Arbeiten bei 18° C nach größeren Ordinatenwerten (E-Werten) und schneidet somit die Abszisse bei kleineren Zirkoniumwerten als 20 μg Zr. Die obere Grenze der zu bestimmenden Zr-Mengen kann durch Vergrößerung der zugesetzten Reagensmenge erhöht werden, doch ist dann wiederum die starke Absorption der Blindlösung von Nachteil. Es wurde empirisch die Säurekonzentration sowie die zugesetzte Reagensmenge auf den günstigsten Wirkungsgrad abgestimmt. Dabei ergab sich für eine 0,25 n salzsaure Lösung mit einem Reagenszusatz von 5 ml einer 0,15 %igen wäßrigen Alizarin S-lösung auf 100 ml Gesamtvolumen eine untere Nachweisbarkeitsgrenze von 2 μg Zr/100 ml. Bei höheren Zirkoniumwerten ist die Extinktion E bis zu einem Gehalt von etwa 600 μg Zr/100 ml der Konzentration genau proportional. Gemessen wurde bei grünem Hg-Licht der Wellenlänge 546 mμ gegen eine entsprechende Blindlösung. Das Absorptionsmaximum liegt zwar bei 520 mμ, doch ist die Messung bei der gewählten Wellenlänge wegen der niedrigeren Blindlösungsextinktion günstiger. Abb. 1 zeigt die Eichkurve.

2. Störende Begleit-Ionen

Wie bereits erwähnt wurde, ist der Zirkoniumnachweis in einem genügend sauren Medium weitgehend spezifisch. Jedoch stören Sulfat-, Fluorid-, Phosphat- und Silicat-Ionen, welche abgetrennt werden müssen. Nitrate bleichen die Färbung, Oxalate und organische Oxysäuren verhindern die Farblackbildung. Hafnium bildet ebenfalls einen Farblack, jedoch ist die Empfindlichkeit nur $^1/_4$ der von Zirkonium (A. Mayer u. G. Bradshaw[7]). Der hierdurch auftretende Fehler ist kleiner als der mittlere Analysenfehler und kann vernachlässigt werden (Hf-Gehalt der Lithosphäre 4,5 g/t). Von größerer Bedeutung sind die Störungen durch Aluminium und Zinn. 100 mg Al täuschen 8 μg Zirkonium und 100 mg Sn 30 μg Zr vor. Die Abtrennung der Metalle darf nicht versäumt werden. Fe^{3+} und Ce^{4+} stören ebenfalls und müssen entfernt oder vor der Bestimmung reduziert werden. Die Anwesenheit von 20 mg Titan oder 10 mg Thorium stört die Bestimmung nicht. Der Titangehalt einer 0,5 g betragenden Gesteinsprobe übersteigt nur selten den kritischen Wert von 20 mg Ti. In entsprechenden Fällen kann man sich leicht durch kleinere Einwaagen helfen. Um eine etwa auftretende Thoriumfärbung zu zerstören, werden der Probelösung kurz vor der Messung 2 ml konz. Salzsäure zugegeben. Die beständigere Zirkoniumfärbung wird dadurch nicht beeinflußt. Ein störender Thoriumgehalt konnte bei keiner Mineral- und Gesteinsanalyse beobachtet werden. Der Th-Gehalt der 0,5 g betragenden Einwaage lag durchschnittlich unter 0,005 mg. Die endgültig zur Messung verwendete Probelösung ist nach Zugabe der 2 ml konz. Salzsäure 0,5 n salzsauer, so daß ein Minimum an Störeffekten erreicht wird.

3. Aufschluß und Trennungsgang

Für die Zirkoniumanalysen hat sich der Alkalicarbonat-Aufschluß als unzweckmäßig erwiesen, da mit ihm $ZrSiO_4$ sehr schwer, ZrO_2 aber gar nicht aufschließbar ist. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser geht nicht das gesamte Silicium als Alkalisilicat in Lösung, sondern es scheidet sich ein Teil als kolloidale und flockige Kieselsäure aus. Diese hat die Eigenschaft, einen Teil des vorhandenen Zirkoniums zu adsorbieren. Deshalb ist die Trennung Zirkonium-Kieselsäure nur durch restloses Löslichmachen der Kieselsäure herbeizuführen. Das gelingt in vollem Maße durch einen Ätznatronaufschluß. Dabei bleiben aber Magnetite, Chromite und andere höherwertigen Oxyde unaufgeschlossen. Um auch diese zu erfassen, ist es am zweckmäßigsten, den Aufschluß mit einem Gemisch von Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd (3 : 1) in einem Nickeltiegel auszuführen. Die Schmelze löst sich sehr schnell in Wasser. Ein weiterer Vorteil dieses Aufschlusses liegt darin, daß man in einer Operation sowohl den Aufschluß des Gesteins als auch die Abtrennung von dem größten Teil der Elemente erreicht. Es gehen beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser in Lösung: Al, Be, Sn, Cr, V, Mo, As, Sb, W, Ga, Zn, Sulfat, Phosphat, Fluorid und der größte Teil der Kieselsäure als Alkalisilicat. Damit ist das in der Gesteinsanalyse besonders störende Aluminium in Lösung. Es fallen quantitativ als Hydroxyde (Carbonate): Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Ti, Zr, Th, Seltene Erden, Ca, Mg. Die ausgefallenen Niederschläge, insbesondere die der Erdalkalien, adsorbieren stets noch mehr oder weniger große Mengen Alkalisilicate. So kommt es, daß beim Lösen der Hydroxyde mit Salzsäure noch etwas Kieselsäure ausfällt. Erst durch nochmaliges Aufschließen der gefällten Hydroxyde des ersten Aufschlusses gelingt die restlose Löslichmachung der Kieselsäure. Den nun gänzlich von Kieselsäure befreiten Hydroxyden haften noch hartnäckig Alkali-Ionen an. Ein solcher in Salzsäure gelöster Niederschlag eignet sich nicht zur Colorimetrie, da durch die große Fremd-Ionenkonzentration besonders an Alkalien und auch Erdalkalien nach geraumer Zeit die eingangs erwähnte Ausflockung einsetzt. (Vgl. Green[4].) Außer der Entfernung der Alkalien und Erdalkalien ist die Abtrennung von Co, Ni und Cu wünschenswert. Deshalb werden die Hydroxyde der Natriumhydroxydfällung in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Dabei bleiben die Alkalien, Erdalkalien und teilweise auch Mn gelöst; Kupfer, Kobalt und Nickel gehen als Amminkomplexe in Lösung. Als Oxydhydrate fallen: Fe, Ti, Zr, Hf, Th, Seltene Erden und der Rest Mn. Damit sind alle störenden Anionen und Kationen bis auf Fe^{3+} abgetrennt.

Zur Entfernung von Eisen(III) eignet sich am besten die Reduktion zu Fe^{2+}. Hök[5] reduzierte mit 1 ml einer 10%igen Thioglykolsäurelösung: Damit können jedoch nur bis zu 25 mg Fe^{3+} reduziert werden, da größere Mengen Thioglykolsäure das Zirkonium komplex binden. Der Verfasser

konnte die besten Resultate mit Hydroxylaminhydrochlorid erhalten. Man kann damit mühelos bis zu 200 mg Fe^{3+} reduzieren, ohne störende Kationen zuführen zu müssen. Die so reduzierte endgültige Probelösung hält sich nach Alizarinzugabe monatelang, ohne auszuflocken.

4. Das Mitfällen des Zirkoniums

Nach Angabe von Hök[5] kann Eisen bei der Hydroxydfällung als „Zirkoniumsammler" dienen. Um zu prüfen, in welchem Maße das Eisenhydroxyd befähigt ist, als Spurenfänger zu dienen, wurden zu einer salzsauren Lösung, welche 30 mg Fe^{3+} enthielt, vorgegebene geringe Zirkoniummengen in Form einer Zirkonylchloridlösung zugesetzt. Dann wurde das Eisen(III)-Ion mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gesammelt, gelöst und sein Zirkoniumgehalt colorimetrisch bestimmt. Es zeigte sich, daß besonders in der Hitze gefälltes Oxydhydrat kleine Zirkoniummengen aufnehmen kann. Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, treten aber schon ab 260 μg Zr größere Verluste auf.

Nach zahlreichen Versuchen wurde gefunden, daß man kleine Mengen Zirkonium mit Hilfe von Titandioxydhydrat quantitativ fällen kann. Dies trifft besonders für Fällungen in der Siedehitze zu. (Vgl. Tab. 1.)

Tabelle 1

Vorgegebene Mengen Zr	Gefällt mit Eisenoxydhydrat		Gefällt mit Titandioxydhydrat	
	gefunden Zr	Abweichung v. Sollwert Zr	gefunden Zr	Abweichung v. Sollwert Zr
µg	µg	µg	µg	µg
52	43	— 9	53	+ 1
52	47	— 5	52	0
156	150	— 6	156	0
156	149	— 7	156	0
260	183	— 77	259	— 1
260	182	— 78	262	+ 2

Es wurden in der Hitze entsprechende Zr-Mengen mit 30 mg Fe^{3+} (als $FeCl_3$), bzw. mit 10 mg Ti^{4+} (als $TiCl_4$) aus salzsaurer Lösung mit NH_3 gefällt; nach Filtration löste man die Niederschläge und bestimmte ihren Zr-Gehalt colorimetrisch.

Das in der Gesteinsprobe vorhandene Titan reicht nicht immer aus, so daß, um eine quantitative Erfassung des Zirkoniums zu gewährleisten, von vornherein jeder Probe 5—10 mg Ti (als $TiCl_4$-Lösung) zugesetzt werden.

Da in der Kälte frisch gefälltes TiO_2-Hydrat in Natronlauge etwas löslich ist, muß die Fällung in der Siedehitze erfolgen. In der Hitze tritt sehr schnell Alterung ein, so daß die Löslichkeit in Natronlauge dann praktisch gleich Null wird. Dasselbe gilt für ZrO_2-Hydrat. Venable u. Clarke[8] geben eine geringe Löslichkeit von ZrO_2-Hydrat in Natronlauge

an. Sie arbeiteten jedoch bei Zimmertemperatur, wobei sich leicht metastabile Lösungen bilden. Nach eigenen Versuchen konnte nach 10 min Kochen einer Zirkoniumdioxydhydratfällung in 2%iger Natronlauge (entspricht dem wäßrigen Auszug der Schmelze) keine Zirkoniumlöslichkeit mehr festgestellt werden.

5. Anwendung der Methode

Um die Genauigkeit der aufgestellten Methode zu prüfen, wurde eine synthetische Gesteinsmischung, welcher Zirkoniummengen von 10 bis 250 μg zugegeben wurden, analysiert. Die synthetische Mischung bestand aus 70% SiO_2, 20% Al_2O_3, 6% CaO, 4% Fe_2O_3; sie entspricht etwa der chemischen Zusammensetzung eines Granites.

Aus den Ergebnissen von je 10 Probeanalysen wurde in den verschiedenen Konzentrationsbereichen der mittlere Analysenfehler berechnet. Die Güte einer Einzelmessung wird durch den mittleren quadratischen Fehler $f = \frac{\sqrt{\Sigma \Delta^2}}{n-1}$ bestimmt. Werden jedoch von jeder Mineral- und Gesteinsprobe zwei Analysen ausgeführt, so verringert sich der Fehler um den Faktor $f/\sqrt{2}$.

Der relative Fehler beträgt im Bereich von 52 bis 260 μg Zr $\pm 2 \cdot 10^{-4}$%, im 10 bis 50 μg-Bereich $\pm 10 \cdot 10^{-4}$%. Nur unter dem 10 μg-Bereich kann der Fehler höhere Werte annehmen.

Um die Übereinstimmung mit schon bekannten Analysenergebnissen nachzuprüfen, standen 2 Standardproben (G-1) und (W-1) des U.S. Geological Survey (vgl. H. W. Fairbairn[3]) zur Verfügung. Es handelte sich bei den beiden Proben um einen Granit (G-1) von Westerly, Rhode Island und einen Diabas (W-1) von Centreville, Virginia. Eine Gegenüberstellung der auf spektralanalytischem und colorimetrischem (eigene Untersuchungen) Wege gefundenen Zirkoniumgehalte gibt Tab. 2 wieder.

Tabelle 2

Spektralanalyse von:	Standard-Diabas (W-1)	Standard-Granit (G-1)
R. L. Mitchell	0,0068% ZrO_2	0,0270% ZrO_2
K. J. Murata	0,0130% „	0,0260% „
L. G. Gorfinkle u. L. H. Ahrens . .	0,0130% „	0,0220% „
Chemische Analyse d. Verf.	0,0115% „	0,0220% „

Das beschriebene chemische Verfahren liefert also zuverlässige Werte. Besonders bei Zirkonium-Werten unter 50 μg übertrifft es die Spektralanalyse erheblich an Empfindlichkeit.

6. Aufnahme der Eichkurve

Als Testlösung dient eine salzsaure $ZrOCl_2$-Lösung, deren Zr-Gehalt vor dem Verdünnen nach den üblichen Verfahren als ZrO_2 bestimmt wird.

Als Reagens findet eine filtrierte, 0,15%ige wäßrige Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium (Alizarin S) Verwendung.

Zur Aufstellung der Eichkurve werden Zirkoniummengen von 2, 5, 10, 50, 100, 200, 400, 600 μg in 100 ml-Meßkolben eingefüllt. Dazu gibt man je 5 ml der 0,15%igen wäßrigen Alizarin S-lösung und schließlich soviel Salzsäure von bekanntem Gehalt zu, daß nach dem Auffüllen des Volumens bis zur Marke die Acidität der Lösung 0,25 n HCl ist. Anschließend taucht man den gefüllten Meßkolben für 3 min in ein kochendes Wasserbad, läßt auf Zimmertemperatur abkühlen und 2 Std stehen. Kurz vor der Messung werden aus einer Bürette noch 2 ml konz. Salzsäure (D 1, 19) zu der Probelösung hinzugegeben. Schließlich wird die Lösung in 100 ml-Küvetten im grünen Quecksilberlicht bei 546 mμ gegen eine Blindlösung photometriert. Die Blindlösung selbst enthält, wie oben angegeben, 5 ml der 0,15%igen Alizarin S-lösung und ist 0,5 n salzsauer zu machen. Die so erhaltene Eichkurve zeigt von 10 μg an Geradlinigkeit. 2 μg/100 ml sind noch erfaßbar. Die Messungen des Verf. wurden mit einem lichtelektrischen Colorimeter nach H. Hirschmüller-W. Bechstein (vgl. bei Bendig u. Hirschmüller[1]) mit Hg-Lampe und Absorptionsfilter gemacht.

7. Arbeitsanleitung

Man gibt das feingepulverte, etwa 0,5 g betragende Analysenmaterial in einen dickwandigen, zirkoniumfreien Nickeltiegel (über einen Calciumzusatz s. unter 7a, S. 334). Der Tiegel sitzt so in einem Loch einer Asbestscheibe, daß nur sein unteres Viertel von der Flamme erhitzt werden kann. Nun schmelzt man vorsichtig bei kleiner Flamme 6 g Natriumhydroxydplätzchen und steigert die Temperatur allmählich bis zur Dunkelrotglut des Tiegelbodens. Inzwischen wird das anfangs auf der Schmelze schwimmende Analysenmaterial abgesunken sein. Dann stellt man die Flamme ab und gibt, wenn die Schmelze gerade zu erstarren beginnt, 2 g Natriumperoxyd hinzu. Man erhitzt von neuem vorsichtig, steigert die Temperatur bis zur beginnenden Dunkelrotglut und hält für 25 min diese Temperatur. Danach ist der erste Aufschluß beendet. Die vollständig abgekühlte Schmelze wird in einem bedeckten 600 ml-Becherglas mit 400 ml Wasser gelöst.

Zu dem wäßrigen Auszug der Tiegelschmelze gibt man 5 mg Ti in Form einer salzsauren $TiCl_4$-Lösung.

Nach dem Abflauen der Gasentwicklung wird der Schmelzenauszug bis zum Kochen erhitzt und mindestens 10 min am Sieden gehalten. Nachdem sich das Ganze auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, wird der Niederschlag auf einem Blaubandfilter gesammelt. Als Waschflüssigkeit dient 1%ige Natronlauge. Das zusammengefaltete Filter wird in einem Nickeltiegel verascht und nach den Vorschriften des oben angeführten Aufschlusses erneut aufgeschlossen und weiterbehandelt, wobei jedoch der Niederschlag auf einer Glasfritte 17 G4 gesammelt wird. Anschließend löst man die Hydroxyde mit etwa 10 ml halbkonz. Salzsäure, saugt ab, wäscht mit 10 ml halbkonz. Salzsäure die Fritte aus und gibt erst dann reichlich Wasser nach. Die danach etwa 200 ml betragende salzsaure Lösung wird mit Ammoniaküberschuß alkalisch gemacht. Die Lösung mit dem Hydroxydniederschlag wird aufgekocht, 10 min im Sieden gehalten, schließlich abgekühlt und der Niederschlag auf einer Glasfritte G 4 gesammelt. Als Waschflüssigkeit dient eine ammoniakalisch gemachte 2%ige Ammoniumchloridlösung. (Es darf kein Wasser wegen der zu befürchtenden kolloidchemischen Peptisation des Niederschages verwendet werden.) Man saugt längere Zeit sorgfältig ab, damit der Niederschlag von anhaftender Flüssigkeit vollständig befreit wird. Anschließend werden die Hydroxyde mit 2 ml konz. Salzsäure gelöst. Dann verdünnt man das Gelöste

mit etwa 40 ml Wasser und fängt es durch Absaugen in einem 150 ml-Becherglas auf. Man spült mehrere Male mit kleinen Mengen Wasser nach, bis das Volumen der Lösung etwa 80 ml beträgt.

Zwecks Eisenreduktion fügt man zu dieser Lösung 300 mg festes Hydroxylaminhydrochlorid und kocht bis zur vollständigen Entfärbung, was je nach Eisengehalt in der Regel 2—4 min dauert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur bringt man die Probelösung in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 5 ml einer 0,15%igen wäßrigen Alizarin S-lösung hinzu und füllt bis zur Marke auf. Der Kolben wird anschließend 3 min in ein kochendes Wasserbad getaucht. Die Messung erfolgt nach genau 2 Std, nachdem kurz vorher aus einer Bürette 2 ml konz. Salzsäure zugegeben wurden.

Bei kleinen und mittleren Zr-Gehalten benützt man am zweckmäßigsten 100 ml-Küvetten mit 5 cm Schichtdicke, dagegen bei Zr-Gehalten über 250 μg/100 ml 20 ml-Küvetten mit 1 cm Schichtdicke. Für die benutzte Wellenlänge und die Blindlösung gilt das bei der Eichkurvenbeschreibung Gesagte.

Der Zr-Gehalt der verwendeten Chemikalien wird durch eine parallele Blindanalyse bestimmt. Der Korrekturwert kann je nach Material und Arbeitsweise zwischen 5 und 10 μg Zr liegen. Damit dieser Wert immer konstant bleibt, ist es unerläßlich, genau gewogene Mengen der Aufschlußchemikalien zu verwenden sowie bei jeder Analyse die gleichen Arbeitsbedingungen einzuhalten. Große Aufmerksamkeit ist der Glasfritte zu schenken. Sie soll eine mittlere Porenweite von 3—4 μ haben und muß vor jedem Gebrauch gründlich mit konz. Salzsäure ausgespült werden. Von den gelösten Niederschlägen darf nichts in der Fritte haften bleiben.

7a. Modifizierungen

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß besonders bei Abwesenheit von Calcium im Schmelzenauszug etwas Eisen kolloidal in Lösung gehen kann. Damit können kleine Zirkoniumverluste verbunden sein. Bei calciumarmem Analysenmaterial ist deshalb ein Calciumzusatz zweckmäßig. Das geschieht am besten in Form von abgewogenen 30 mg CaO, welche man der betreffenden Probesubstanz vor dem ersten Aufschluß zusetzt.

Bei Proben mit einem höheren Titangehalt als 30 mg TiO_2 fällt bei der in der Hitze ausgeführten Eisenreduktion das Titan durch Hydrolyse wieder aus; da größere Titanmengen als 30 mg TiO_2 die colorimetrische Messung stören würden, besitzt man bei der vorgegebenen Wasserstoff-Ionenkonzentration eine automatische Sperre gegen höhere Titanmengen. Bildet sich der Titanniederschlag, so muß der Aufschluß mit einer entsprechend kleineren Einwaage wiederholt werden.

Bei Mineral- und Gesteinsproben mit einem höheren Zr-Gehalt als 0,1% (Ägirine, Alkalisyenite) ist die Einwaage auf etwa 100 mg zu verringern.

7b. Zirkoniumbestimmung in Wässern und Lösungen

Man engt je nach Zr-Gehalt 2 bis 5 Liter der salzsauer gemachten Flüssigkeit auf 500 ml ein. Weiteres Eindampfen ist nicht ratsam, da etwa vorhandene Kieselsäure ausfallen und einen Teil des Zirkoniums adsorbieren könnte. Zu der eingeengten Lösung gibt man zwecks quantitativer Mitfällung des Zirkoniums 10 mg Ti in Form von $TiCl_4$-Lösung. Dann wird das Titan in der Hitze mit Ammoniak gefällt und der Zr-Gehalt des Niederschlages nach der vorhergehenden Vorschrift colorimetrisch bestimmt. Etwa vorhandenes Eisen(III) muß vorher reduziert werden. Der Zr-Wert ist wie immer durch den mittels einer Blindanalyse gefundenen Wert zu korrigieren. (In der 10 mg Ti entsprechenden Menge $TiCl_4$-Lösung wurden etwa 4 μg Zr festgestellt.) Nach dem vorliegend beschriebenen Verfahren läßt sich das

Zirkonium wegen der Möglichkeit der Anreicherung viel empfindlicher erfassen als nach dem üblichen Verfahren der Wasseranalyse. — Besonders in Gewässern mit hohem Calciumcarbonatgehalt sind höhere Zr-Werte zu erwarten.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung kleiner Zr-Mengen in Silicaten wird die colorimetrische Bestimmung mit Alizarin S herangezogen. Kleine Zirkoniummengen werden bei der Hydroxydfällung durch einen Niederschlag von Titandioxydhydrat quantitativ aufgenommen und lassen sich so anreichern. — Gesteine und Mineralien werden mit einem $NaOH$- Na_2O_2-Gemisch aufgeschlossen. Der Aufschluß muß wiederholt werden, um die störende Kieselsäure restlos in Lösung zu bringen. Nach Fällung der Hydroxyde mit Ammoniak, Lösen derselben und Reduktion des dreiwertigen Eisens erhält man die zu colorimetrierende Lösung. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei einem Zr-Gehalt von $2 \cdot 10^{-4}$%.

Eine ausführliche Mitteilung über die Geochemie des Zirkoniums erfolgt in Geochim. Acta.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. W. Correns, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, sowie für die Bereitstellung der Institutsmittel.

Literatur

[1] Bendig, M., u. H. Hirschmüller: diese Z. **120**, 385 (1940). — [2] de Boer, J. H.: Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924). — [3] Fairbairn, H. W.: Geol. Survey Bull. **980**, 54 (1951). — [4] Green, D. E.: Analyt. Chemistry **20**, 370 (1948). — [5] Hök, B.: siehe bei Sandell, E. B., Colorimetric determination of traces of metals, S. 636. New York 1950. — [6] Liebhafsky, H. A., and E. H. Winslow: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1776 (1938). — [7] Mayer, A., and G. Bradshaw: Analyst **77**, 476 (1952); vgl. diese Z. **140**, 65 (1953). — [8] Venable, F. P., and Th. Clarke: J. Amer. chem. Soc. **18**, 434 (1896).

Dr. H. Degenhardt, Göttingen, Lotzestraße 16—18

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Über das Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung des Selens mit SO_2 aus salzsauren Lösungen

Von

Helmut Bode

(Eingegangen am 19. Juli 1956)

Die Fällung des Selens aus salzsauren Lösungen mittels SO_2 ist eines der am häufigsten angewandten Verfahren sowohl zur Abtrennung des Selens von anderen Elementen als auch zu seiner Bestimmung. Wenn auch außer dem Selen aus salzsauren Lösungen durch SO_2 nur noch Tellur

und Gold unter Reduktion zum Element ausgefällt werden, so sind die auf diese Weise gefällten Selen-Niederschläge doch gelegentlich auch durch andere Elemente verunreinigt. So wird Palladium, das in reinen Lösungen keine schwerlöslichen Verbindungen beim Zugeben von SO_2 bildet, durch Selen in beträchtlichem Umfange mitgerissen[9] und auch Kupfer, Wismut, Antimon und Quecksilber sollen sich neben Gold und Silber, das als Chlorid ausfallen würde, in dem mit SO_2 gefällten Selen finden[17].

Da bei der Durchsicht der Literatur keine vergleichbaren zahlenmäßigen Angaben über die Mengen der verschiedenen Elemente, die bei der Fällung des Selens mit SO_2 aus salzsauren Lösungen mitgerissen werden, zu finden waren, wurden einige entsprechende Versuche durchgeführt, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll.

Üblicherweise fällt man Selen bei Zimmertemperatur aus ziemlich stark salzsauren Lösungen (6—12 n[18, 20, 26]) entweder durch Einleiten von SO_2-Gas oder durch Zugeben von SO_2-haltiger Salzsäure etwa gleicher Normalität. Will man Selen gemeinsam mit Tellur fällen und so diese beiden Elemente von anderen in der Probe vorhandenen Stoffen abtrennen, so führt man die Fällung aus etwa 4 n Salzsäure durch[17]. Aus Lösungen, deren HCl-Konzentration kleiner als etwa 3 n ist, erfolgt die Abscheidung des Selens bei Zimmertemperatur mit einer für analytische Zwecke viel zu geringen Geschwindigkeit und die Ausfällung bleibt mehr oder weniger unvollständig. Obwohl dieser Bereich der HCl-Konzentration damit für die praktische Analyse uninteressant ist, schien es doch sinnvoll, die Untersuchungen nicht nur auf den üblicherweise analytisch genutzten Bereich zu beschränken, sondern auch Lösungen geringerer HCl-Konzentration mit in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen, und zwar aus folgendem Grunde.

Reduziert man Selen unter Verwendung anderer Reduktionsmittel als SO_2 in alkalischen, neutralen oder schwach sauren Lösungen bei Anwesenheit bestimmter Kationen, so kommt es zur Bildung von Seleniden der betreffenden Elemente, wie es z. B. beim Kupfer[13], Silber[15] und Thallium[16] beschrieben ist. Diese Selenidbildung tritt mehr und mehr zurück, und zwar zugunsten einer Ausfällung von elementarem Selen, wenn man die Acidität der Lösung steigert[13]. Man wird deshalb eine Zunahme der mitgerissenen Verunreinigungen mit abnehmender Säurekonzentration erwarten dürfen, jedenfalls in den Fällen, wo die Bildung eines Selenides die Ursache für das Mitreißen eines bestimmten Elementes ist.

Ferner schien es zweckmäßig, auch Versuche durchzuführen, bei denen das Selen nicht in der roten amorphen Modifikation, sondern nach Erhitzen unter der Fällungsflüssigkeit in der kristallinen schwarzgrauen zur Auswaage gelangte. So erhaltene Niederschläge sollen besonders stark verunreinigt sein[1]. Um bei diesen Versuchen sicherzustellen, daß sich die

Volumverhältnisse oder die HCl-Konzentrationen nicht durch Verdampfungsverluste veränderten, wurde hier in verschlossenen Druckgefäßen gearbeitet.

Versuchsdurchführung

A. Arbeitsweise bei den Fällungen bei Zimmertemperatur

Durch Mischen entsprechender Mengen SeO_2- und Metallsalzlösungen mit 6 n bzw. 12 n Salzsäure und Wasser wurden Lösungen hergestellt, die 100,0 mg Selen (als Se^{IV}) und 100,0 mg des zu untersuchenden Metalles (als Chlorid) in einem Volumen von 50 ml enthielten und die 1, 2, 4 oder 8 n salzsauer waren. Falls andere Mengen angewendet wurden, ist dieses bei der späteren Beschreibung der einzelnen Versuche besonders vermerkt. Zu dieser Lösung, die sich in einem 400 ml-Becherglas befand, wurden nun unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von 18—22° C 50 ml Salzsäure jeweils der gleichen Normalität hinzugegeben, die vorher durch Einleiten von SO_2-Gas aus einer Stahlflasche mit SO_2 fast gesättigt worden war. Die 2, 4 und 8 n salzsauren Lösungen blieben mit einem Uhrglas bedeckt 24 Std bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurden die ausgefallenen Niederschläge abfiltriert. Die 1 n salzsauren Lösungen wurden hingegen mindestens 48 Std, in einigen Fällen bis zu 4 Tagen stehengelassen, um auf diese Weise eine möglichst weitgehende Ausfällung des Selens zu erreichen.

Die Niederschläge wurden durch Porzellanfiltertiegel (Porengröße A 2) abgesaugt. Gewaschen wurde zunächst mit 100 ml SO_2-haltiger Salzsäure, hergestellt durch Mischen von 10 ml frisch bereiteter, wäßriger gesättigter SO_2-Lösung mit soviel 6 n bzw. 12 n Salzsäure und Wasser, daß die erhaltene Lösung die gleiche HCl-Konzentration besaß, wie die Lösung, aus der der betreffende Niederschlag gefällt worden war. Danach wurde mit 50 ml SO_2-freier Salzsäure der gleichen Normalität und schließlich mit Wasser gewaschen bis das Filtrat chloridfrei ablief. Getrocknet wurde in der bei[18] beschriebenen Weise, nur daß an Stelle von Alkohol-Äther zum Verdrängen des Wassers Aceton verwendet wurde.

Nach dem Wägen wurde der Teil des Niederschlages, der sich leicht mechanisch aus dem Tiegel herauslösen ließ, analysiert; sein Gewicht wurde durch Zurückwägen des Tiegels mit dem fest haftenden Rest bestimmt.

Die in den jeweils analysierten Niederschlagsteilen gefundenen Mengen an Verunreinigungen sind in den folgenden Tabellen der Übersicht halber nicht unmittelbar angegeben. Sie sind vielmehr so umgerechnet, daß die Zahlen angeben, welche Menge der betreffenden Verunreinigung in einem Niederschlag gefunden worden wäre, der das gesamte eingesetzte Selen enthalten hätte.

B. Arbeitsweise bei den Fällungen in der Siedehitze unter Druck

Die Lösungen wurden so angesetzt, daß sie in 45 ml jeweils 100,0 mg Selen (als Se^{IV}) und 100,0 mg des Metalles (als Chlorid), dessen Verhalten geprüft werden sollte, enthielten. Falls andere Mengen angewendet wurden, ist dieses bei der späteren Beschreibung der einzelnen Versuche besonders vermerkt. Die Salzsäurekonzentration dieser Lösungen war so eingestellt, daß nach dem Zugeben von 5 ml einer $Na_2S_2O_5$-Lösung, die 0,1 g $Na_2S_2O_5$/ml enthielt*, unter Berücksichtigung der Volumzunahme und der eingebrachten Na-Ionen eine 1, 2, 4 oder 8 n salzsaure Lösung entstand. Die Probelösung befand sich in einem Druckgefäß von etwa 100 ml Inhalt, das nach Zusatz der Sulfitlösung sofort verschlossen und in ein auf

* Die hier angewandte Menge an Reduktionsmittel beträgt etwa das Doppelte der stöchiometrisch zur Reduktion der eingesetzten Selenmenge erforderlichen.

50—60° C angeheiztes Wasserbad gestellt wurde. Dieses wurde rasch zum Sieden erhitzt und 2 Std lang im Sieden gehalten. Dann wurde das heiße Wasser durch strömendes Leitungswasser verdrängt und der Inhalt des Druckgefäßes auf Zimmertemperatur abgekühlt. Beim Öffnen des Druckgefäßes war bei allen Versuchen noch ein deutlicher SO_2-Geruch bemerkbar.

Die Niederschläge wurden in gleicher Weise abfiltriert und weiter behandelt, wie es unter A. beschrieben ist.

Die Vollständigkeit der Fällungen

In reinen Selenlösungen sowie in Anwesenheit solcher Elemente, bei denen keine spezifische Wechselwirkung mit dem ausfallenden Selen beobachtet wurde, war die Fällung des Selens, wenn bei Zimmertemperatur (nach A) gearbeitet wurde, aus 4—8 n salzsauren Lösungen quantitativ, während aus 2 n salzsauren Lösungen mehr als 98%, aus 1 n salzsauren Lösungen 80—95% des eingesetzten Selens ausfielen. Bei den Fällungen unter Druck (nach B) war das eingesetzte Selen stets quantitativ gefallen. Über die hiernach mögliche Anwendung der SO_2-Druckfällung zur Bestimmung des vierwertigen sowie auch des sechswertigen Selens und zur Trennung des in den beiden verschiedenen Wertigkeitsstufen vorliegenden Selens soll demnächst berichtet werden.

Reagentien

Selendioxydlösung. Käufliches SeO_2 wurde nach dem Lösen in Wasser und Einstellen der entsprechenden p_H-Werte mit Natronlauge zunächst bei p_H 1—2 durch Extraktion mit Kupferron und $CHCl_3$ (die hierbei extrahierten Elemente sind bei [8, 12] angegeben), dann bei p_H 8,5 mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium und CCl_4 (hinsichtlich der hierbei extrahierten Elemente siehe[6, 7]) von Verunreinigungen befreit. Anschließend wurde das Selen von den Natriumsalzen durch wiederholtes Umfällen mit SO_2 aus stark salzsaurer Lösung abgetrennt. Die verwendete Salzsäure wurde durch Einleiten von HCl-Gas in doppelt destilliertes Wasser bereitet. Die zum Auflösen der Selenniederschläge verwendete Salpetersäure war durch Destillation besonders gereinigt. Die letzte Reinigung des schließlich erhaltenen SeO_2 geschah durch vorsichtiges Sublimieren im Quarzrohr in einem trockenen Luftstrom, der mit Stickoxyden beladen war. Das so erhaltene SeO_2 (schneeweiße, glänzende Nadeln von 5—10 mm Länge) war weitgehend rein. Bei der Untersuchung von 10 g dieses Materials konnten weder Tellur noch Eisen, Mangan, Kupfer, Wismut, Antimon oder Palladium nachgewiesen werden. In allen Fällen hätten 5 μg dieser Elemente sicher erkannt werden müssen. Die bei allen Versuchen verwendete Selen-Stammlösung wurde durch Lösen einer entsprechenden Menge dieses Materials in doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

Lösungen der Metalle

Wismut. BiOCl wurde aus einer Lösung von $BiONO_3$ in Salzsäure ausgefällt, wiederholt umgefällt und in 4 n HCl gelöst.

Kupfer. $CuCl_2$ wurde aus Elektrolytkupfer hergestellt und in 4 n HCl gelöst.

Cadmium. $CdCl_2$ (p. a.) wurde ohne besondere Reinigung in 4 n HCl gelöst.

Antimon. $SbCl_3$ wurde durch Sublimation gereinigt. Hieraus wurde Sb_2O_3 durch Hydrolyse und anschließendes Trocknen hergestellt und in 4 n HCl gelöst.

Zinn. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ wurde in salzsaurer Lösung mit einem geringen Überschuß an Bromwasser oxydiert, dann wurde mit Ammoniak Sn^{IV}-Hydroxyd gefällt, das hierauf in 4 n HCl gelöst wurde.

Molybdän. Ammoniummolybdat (p. a.) wurde ohne besondere Reinigung in 4 n HCl gelöst.

Quecksilber. $HgCl_2$ wurde durch Sublimation gereinigt und in 4 n HCl gelöst.

Blei. $PbCl_2$ wurde aus wäßriger $PbNO_3$-Lösung gefällt, aus Wasser umkristallisiert und jeweils als feste Substanz eingewogen.

Thallium. Es wurde eine wäßrige Lösung von $TlNO_3$, das nicht besonders gereinigt wurde, verwendet.

Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium. $PdCl_2$, Na_2PtCl_6, $RhCl_3$-Hydrat, Na_2IrCl_6, Na_2RuCl_6, sämtlich Präparate der Firma Heräus, wurden ohne weitere Reinigung in 4 n HCl gelöst.

Osmium. OsO_4 der Firma Heräus wurde in einer Mischung von 12 n HCl und gesättigter wäßriger SO_2-Lösung (1:1) gelöst. Nach 24stündigem Stehen wurde die Lösung zur Trockne gebracht. Nach wiederholtem Abrauchen mit 6 n HCl und Aufnehmen des Rückstandes in 4 n HCl erhielt man eine Lösung von H_2OsCl_6.

Wasser. Es wurde nur aus Quarzgefäßen doppelt destilliertes Wasser verwendet.

Salzsäure. HCl-Gas wurde aus einer Stahlflasche in doppelt destilliertes Wasser eingeleitet. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Titration.

Das Verhalten der Elemente Wismut, Kupfer, Cadmium, Antimon, Zinn, Molybdän

Bei der Fällung des Selens aus Lösungen, die die vorgenannten Elemente enthielten, verlief der Fällungsvorgang hinsichtlich der Geschwindigkeit, des Aussehens der Niederschläge und der Vollständigkeit der Fällung nicht anders als in reinen Selenlösungen (Tab. 1).

Tabelle 1. *Mitgerissene Mengen von Bi, Cu, Cd, Sb, Sn, Mo bei der Fällung des Selens aus salzsauren Lösungen mit SO_2*

Angewandt: je 100,0 mg Se, Bi, Cu usw. — Angaben über Mitfällung in Mikrogramm des betreffenden Elementes je 100,0 mg ausgefallenen Selens.

A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml.

B. Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml.

n HCl	Bi		Cu		Cd		Sb		Sn		Mo	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	21	28	91	46	18	9	80	4	55	19	23	5
2	7	15	14	13	6	5	5	5	14	20	11	4
4	12	13	16	12	8	10	4	5	15	19	12	11
8	11	8	4	12	6	7	5	8	12	8	9	16

Zur Bestimmung des Wismuts wurde dieses aus der auf p_H 1 gebrachten Lösung des Niederschlages mit Kupferron und $CHCl_3$ extrahiert. Der Extrakt wurde mit 2 n Schwefelsäure durchgeschüttelt und dadurch das Wismut quantitativ in die wäßrige Phase übergeführt, in der es in üblicher Weise photometrisch als Jodowismutatkomplex bestimmt wurde[8].

Die Bestimmung des Kupfers geschah unter Verwendung von Na-Diäthyldithiocarbaminat und CCl_4. Das Kupfer-Diäthyldithiocarbaminat wurde bei p_H 9 extrahiert und in diesem Extrakt photometrisch bestimmt[6, 7].

Cadmium wurde unter Verwendung von Dithizon[21] bestimmt.

Antimon konnte durch Extraktion seines Kupferronates mit $CHCl_3$ aus 1 n schwefelsaurer Lösung[3, 12] vom Selen abgetrennt werden. Der Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand mit Schwefel- und Salpetersäure behandelt. Die Bestimmung des Antimons geschah nach dem Jodoantimonatverfahren[22].

Zinn ließ sich ebenfalls durch Extraktion seines Kupferronates mit $CHCl_3$ aus 1 n schwefelsaurer Lösung[3, 12] vom Selen abtrennen. Zur Bestimmung des Zinns in den nach Abdampfen des $CHCl_3$ und Zerstören von Resten organischer Substanz mit Schwefel- und Salpetersäure erhaltenen Lösungen diente die Reduktion der Molybdatophosphorsäure zu Molybdänblau in der bei[30] beschriebenen Form.

Molybdän wurde bei p_H 6 als 8-Oxychinolat mit $CHCl_3$ durch Extraktion vom Selen getrennt und schließlich nach Wegdampfen des $CHCl_3$, Behandeln des Rückstandes mit Schwefel- und Salpetersäure mit KSCN und Sn(II)-Chlorid bestimmt[24].

Ein bevorzugtes Mitfallen von Wismut, Kupfer und Antimon, wie es z. B. von Hillebrand u. Lundell[17] angegeben wird, findet nach den Versuchen der Tab. 1 nicht statt. Abgesehen von den Fällungen aus 1 n salzsauren Lösungen sind die mitgerissenen Verunreinigungen ausnahmslos kleiner als der üblicherweise in Frage kommende Wägefehler. Ein Einfluß der Säurekonzentration auf die Reinheit der Niederschläge ist nur recht schwach angedeutet. Bloß die aus 1 n salzsauren Lösungen gefällten Niederschläge sind durchweg etwas unreiner, besonders, wenn die Fällungen bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden. Man muß aber nicht annehmen, daß dies auf einer beginnenden Selenidbildung beruht. Einmal ist der Effekt, absolut genommen, immerhin recht klein, zum anderen sind die aus 1 n salzsauren Lösungen gefällten Niederschläge vergleichsweise viel voluminöser als die aus Lösungen höherer Säurekonzentration gefällten. Man wird deshalb diese etwas stärkeren Verunreinigungen ohne weiteres so erklären können, daß sich hier die Mutterlauge nicht so gut hat auswaschen lassen und daß auch der durch Adsorption mitgerissene Anteil größer ist. Angaben, daß die in der Hitze gefällte schwarzgraue Modifikation des Selens stärker verunreinigt sei, als bei Zimmertemperatur gefällte Niederschläge[1, 26], können nicht bestätigt werden.

Durch einfaches Umfällen läßt sich das Selen frei von nachweisbaren Mengen an Verunreinigungen erhalten, wie ein Versuch zeigte, bei dem 50,0 mg Selen und 200 mg Kupfer in 1 n salzsaurer Lösung nach B behandelt wurden. Der bei der Druckfällung erhaltene Selenniederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und in der gleichen Weise erneut gefällt. Die Auswaage für Selen entsprach innerhalb des Wägefehlers dem theoretischen Wert. Kupfer ließ sich in dem Niederschlag mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium nicht mehr nachweisen. Der Kupfergehalt war also kleiner als 1 μg.

Das Verhalten des Quecksilbers

Je nach der Säurekonzentration zeigen Lösungen, in denen Quecksilber und Selen nebeneinander vorliegen, unterschiedliches Verhalten, das bei niedrigen Säurekonzentrationen von dem Verhalten reiner Selenlösungen erheblich abweicht. Beim Zugeben von SO_2-Lösung zu einer 1 n salzsauren Lösung, die mehr als 3 Atome Hg^{II} je 2 Atome Se^{IV} enthält, fällt bei Zimmertemperatur sofort ein weißer, schwach gelbstichiger Niederschlag aus; die Färbung dieses Niederschlages ändert sich im Verlauf eines Tages nicht. Beträgt die vorhandene Quecksilbermenge weniger als 3 Atome je 2 Atome Selen, so fällt zunächst ebenfalls ein weißer Niederschlag aus, der sich dann aber im Verlaufe einiger Minuten nach Orange verfärbt. Nach mehrtägigem Stehen ist die untere Schicht des Niederschlages hellbraunorange gefärbt und über diesem zunächst ausgefallenen Niederschlag hat sich dann überschüssiges Selen von braunstichig roter Farbe abgeschieden. Auch in 2 n salzsauren Lösungen tritt zunächst eine weiße Fällung auf, die sich bei Anwesenheit überschüssigen Selens dann über Gelb und Orange nach hell Braunorange verfärbt. In 4—8 n salzsauren Lösungen tritt dagegen sofort nach dem Zugeben von SO_2-Lösung rein rote Fällung auf. Bei den Versuchen in der Hitze unter Druck wurden aus 1 und 2 n salzsauren Lösungen uneinheitliche Niederschläge von graubrauner bis rotbrauner Färbung erhalten, während die unter diesen Bedingungen aus 4 und 8 n salzsauren Lösungen durchgeführten Fällungen sich von solchen nicht unterschieden, die in reinen Selenlösungen durchgeführt wurden.

Die Bestimmung des Quecksilbers in den Lösungen dieser Niederschläge geschah entweder durch Fällung als Quecksilber-Pyridrin-Chromat[20] oder photometrisch mit Dithizon[10].

Tabelle 2. *Mitfallen von Quecksilber bei der Fällung des Selens mit SO_2*

Angewandt je 98,1 mg Selen und 252,8 mg Quecksilber (Atomverh. etwa 1:1). Angaben für Quecksilbergehalte auf das Gewicht des ausgewogenen Niederschlags bezogen

	A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml			B. Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml		
n HCl	Gewicht des Nd.	mg Hg im Nd.	mg Hg im Filt.	Gewicht des Nd.	mg Hg im Nd.	mg Hg im Filt.
1	378,3	n. b.	0,041	379,8	n. b.	0,058
2	379,4	n. b.	0,196	363,8	237,0	14,2
4	157,7	52,5	198,3	101,4	0,99	n. b.
8	99,6	0,022	n. b.	100,2	0,038	n. b.

n. b. = nicht bestimmt.

Die bei niedrigen Säurekonzentrationen ausfallende weiße Verbindung hat, wie besondere Untersuchungen zeigten, die Zusammensetzung

$2\,HgSe \cdot HgCl_2$. Sie ist also der Verbindung $2\,HgS \cdot HgCl_2$ vollkommen analog zusammengesetzt, die man gelegentlich beim Einleiten von H_2S in salzsaure Hg^{II}-Lösungen erhält[11, 28].

Die in Tab. 2 (S. 341) mitgeteilten Zahlen bestätigen ein bevorzugtes Mitreißen von Quecksilber durch Selen bei niedrigen Säurekonzentrationen.

Arbeitet man in stark salzsauren Lösungen, so wird die mitgerissene Quecksilbermenge gering und unterscheidet sich praktisch nicht mehr von den Mengen, wie sie auch bei denjenigen Elementen vom ausfallenden Selen mitgerissen werden, bei denen keine Andeutungen für eine Verbindungsbildung gefunden wurden (siehe Tab. 1, S. 339). Bei der Fällung aus 8 n Salzsäure (siehe Tab. 2) ergaben sich Plusfehler, die wesentlich größer sind als die Menge des mitgerissenen Quecksilbers und etwa daran gebundenen Chlor. Es sind aber Einzelwerte. Versuche, ob sie reproduziert werden, wurden nicht angestellt. Es ist bemerkenswert, daß bei der Fällung in der Hitze unter Druck die Tendenz zur Bildung der oben genannten Doppelverbindung beträchtlich geringer ist, als bei Zimmertemperatur. Das wird besonders bei den beiden in 4 n salzsaurer Lösung durchgeführten Versuchen der Tab. 2 deutlich.

Löst man einen Selenniederschlag, den man durch Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck aus 5 n oder stärker salzsaurer Lösung erhalten hat, in Salpetersäure, wobei ein geringer Salzsäurezusatz notwendig ist, und fällt man bei gleicher hoher Säurekonzentration ein zweites Mal aus, so läßt sich nach dieser Umfällung im Niederschlag mit Dithizon kein Quecksilber mehr nachweisen.

*Das Verhalten des Bleis**

Die Fällung des Selens mit SO_2 aus salzsaurer Lösung kommt zur Abtrennung des Selens vom Blei nicht in Frage, da hier auf alle Fälle ein Teil des Bleis als Sulfat ausgefällt wird. Die Versuche, deren Ergebnisse im Folgenden mitgeteilt werden, wurden angestellt, um eine Vorstellung von den unter solchen Umständen zusammen mit dem Selen ausfallenden Bleisulfatmengen zu gewinnen.

Aus den Lösungen der Niederschläge wurde das Blei mit Natrium-diäthyldithiocarbaminat bei p_H 10 mit CCl_4 extrahiert und dieser Extrakt dann mit wäßriger Kupfer-Lösung geschüttelt. Die dabei gebildete Menge an Kupfer-diäthyldithiocarbaminat, die der Bleimenge äquivalent ist, wurde dann photometrisch bestimmt[27].

Durch Vergleich der in Spalte 7 (Tab. 3) angegebenen Summen aus der eingewogenen Selenmenge und der Menge an $PbSO_4$, die aus dem jeweils gefundenen Bleigehalt errechnet wurde, mit den ausgewogenen Niederschlagsgewichten (Spalte 4) erkennt man, daß die Überwerte durch mit ausgefallenem $PbSO_4$ bedingt sind. Die aus 1 und 2 n salzsauren Lösungen bei Zimmertemperatur erhaltenen Niederschläge kann man zu diesem Vergleich nicht mit heranziehen, da hier das Selen sicher nicht quantitativ gefallen war. Es fällt auf, daß die nach B. erhaltenen Niederschläge, wo nur mit einem geringen Überschuß an SO_2 gearbeitet wurde, wesentlich weniger durch mitgefallenes $PbSO_4$ verunreinigt sind, als die nach A bei Zimmertemperatur gefällten. Immerhin sind auch die Plusfehler nach B noch beträchtlich.

* Nach Versuchen von H. D. Stemmer.

Tabelle 3. *Mitfallen von Blei bei der Fällung des Selens mit SO_2*
Die Angaben für die Bleigehalte beziehen sich auf das Gewicht des ausgewogenen Niederschlags

1	2	3	4	5	6	7	8
	Angewandt		Ausgewogen	mg Pb	mg $PbSO_4$	Summe	Differenz
n HCl	Se mg	Pb mg	Ndschlg. mg	im Ndschlg.	im Ndschlg.	aus Spalte 2 + 6	aus Spalte 4—7
			A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml				
1	96,56	96,5	87,11	2,12	3,13	99,69	— 12,58
2	97,21	97,2	105,52	8,38	12,27	109,48	— 3,96
4	97,66	97,5	123.99	17,71	25,92	123,58	+ 0,41
8	96,38	96,4	99,35	1,89	2,77	99,15	+ 0,20
			B. Fällung in der Hitze unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml				
1	97,67	97,7	99,12	0,91	1,34	99,01	+ 0,11
2	97,83	97,8	100,71	1,77	2,60	100,43	+ 0,28
4	97,51	97,5	99,43	1,22	1,79	99,30	+ 0,13
8	96,53	96,5	98,02	0,95	1,39	97.92	+ 0,10

Das Verhalten des Thalliums

Von Interesse ist hier nur das Verhalten von Tl^I, da Tl^{III} unter den Bedingungen der Selenfällung ohnehin reduziert würde. Die Löslichkeit des TlCl nimmt, verglichen mit der Löslichkeit des Salzes in Wasser mit zunehmender Säurekonzentration zunächst ab, um dann bei Salzsäurekonzentrationen über 2 n wieder anzusteigen. Diese Löslichkeitszunahme ist so beträchtlich, daß in 100 ml 8 n Salzsäure mehr als 100 mg Tl^I in Lösung bleiben. Führte man die Fällung des Selens bei Anwesenheit von ungelöstem TlCl durch, so blieben, je nachdem, wie lange der Niederschlag gewaschen wurde, unterschiedliche Mengen an Thallium im Niederschlag zurück; vollständig läßt es sich nicht auswaschen. Wurden hingegen die zugegebenen Tl^I-Mengen so bemessen, daß es eben nicht zum Ausfallen von TlCl kam, so enthielten die Niederschläge, die aus 1—8 n salzsauren Lösungen gefällt wurden, in keinem Fall mehr als 10 μg Thallium.

Die in den Niederschlägen enthaltenen Thalliummengen wurden unter Verwendung von Dithizon[14] bestimmt.

Das Verhalten des Rutheniums

Die Fällung des Selens mit SO_2 verläuft bei Anwesenheit von Ruthenium in gleicher Weise wie in reinen Selenlösungen. Interessant ist dabei die stark wechselnde Färbung der Filtrate (1 n Salzsäure weinrot bis rotstichig braun, 2 n Salzsäure gelbbraun, 4 n Salzsäure rein gelb, 8 n Salzsäure weinrot), bedingt durch die unter den wechselnden Bedingungen entstehenden verschiedenen Komplexe des Rutheniums.

Die Niederschläge wurden mit Königswasser gelöst, mehrfach mit 12 n Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde mit 6 n Salzsäure aufgenommen. Zur Bestimmung des Rutheniumgehaltes dieser Lösungen wurde deren Lichtabsorption gemessen[25].

Tabelle 4. *Mitfallen von Ruthenium bei der Fällung des Selens mit SO_2*
Angewandt je 100,0 mg Se (als Se^{IV}) und 100,0 mg Ru (als $RuCl_6^{2-}$). — Angaben in Mikrogramm Ru je 100,0 mg ausgefallenes Selen
A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml
B. Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml

n HCl	A	B	n HCl	A	B
1	32	36	4	11	13
2	27	38	8	10	11

Die mitgerissenen Rutheniummengen liegen in der gleichen Größenordnung wie beim Wismut, Kupfer, Cadmium, Antimon, Zinn und Molybdän. Für einen spezifischen Mitreißeffekt ist keine Andeutung zu erkennen (Tab. 4).

Das Verhalten des Rhodiums

Lösungen, die neben Selen noch Rhodium enthalten, zeigen bei der Fällung des Selens mit SO_2 ein vom Verhalten reiner Selenlösungen teilweise abweichendes Verhalten. Bei Zimmertemperatur fällt aus 1 und 2 n salzsauren Lösungen ein kaffeebrauner Niederschlag, der teils kolloid in Lösung bleibt, teils beim Waschen des abfiltrierten Niederschlages mit Wasser peptisiert wird und so durch einen Porzellanfiltertiegel A 2 fast restlos hindurchgewaschen werden kann. Der in der Hitze unter Druck aus 1 und 2 n salzsauren Lösungen gefällte Niederschlag weicht in seinem Aussehen von den aus reinen Selenlösungen erhaltenen Niederschlägen ab, die Farbe ist mehr braun, der Niederschlag läßt sich aber einwandfrei filtrieren und auswaschen.

Die erhaltenen Niederschläge wurden in Königswasser gelöst und das Rhodium ohne Abtrennung des Selens mit Natriumhypochlorit bestimmt[4]. Die Intensität der entstehenden Blaufärbung wurde bei 665 mμ gemessen.

Für eine Abtrennung des Selens vom Rhodium ist die Fällung mit SO_2 offensichtlich nicht geeignet. Die in den erhaltenen Niederschlägen gefundenen Rhodiummengen sind in allen Fällen zu groß, als daß sie, wie bei anderen Elementen, durch Einschlüsse der Fällungsflüssigkeit oder Adsorption erklärt werden könnten. Es findet vielmehr eine Verbindungsbildung statt, worauf auch das besondere Aussehen der bei Anwesenheit von Rhodium gefällten Selenniederschläge hindeutet. Auffallend ist, daß die mitgerissenen Rhodiummengen beim Arbeiten in 8 n salzsauren Lösungen größer sind als in 4 n, ein Effekt, der außer beim Rhodium nur bei dem der gleichen Dyade zugehörigen Iridium beobachtet wurde (Tab. 5).

Tabelle 5. *Mitfallen von Rhodium bei der Fällung des Selens mit SO_2*
Rhodium wurde als Rh^{III} zugegeben. Die in den Niederschlägen gefundenen Rhodiummengen sind auf 100,0 bzw. 20,0 mg ausgefallenes Selen bezogen
A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml
B. Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml

n HCl	Angewandt		Im Ndschlg. gefunden µg Rh	
	mg Se	mg Rh	A	B
1	100,0	40,0	n. b.	3500
1	20,0	40,0	n. b.	2130
2	100,0	40,0	4070	850
2	20,0	40,0	3280	725
4	100,0	40,0	300	150
4	20,0	40,0	155	75
8	100,0	40,0	1210	245
8	20,0	40,0	230	180

n. b. = nicht bestimmt. Es war nur ein sehr geringer Niederschlag gefallen, der sich zudem durch Filtration nicht abtrennen ließ.

Das Verhalten des Palladiums

Daß Palladium bei der Fällung des Selens mit verschiedenen Reduktionsmitteln in beträchtlichem Ausmaße mitgerissen wird, ist bekannt[9]. Man erkennt dies auch an dem vom Verhalten reiner Selenlösungen stark abweichenden Verhalten von palladium- und selenhaltigen Lösungen beim Zugeben von SO_2. Während bei Zimmertemperatur aus reinen Selenlösungen ein roter Niederschlag gefällt wird, der in 8 und 4 n salzsaurer Lösung sofort, in 2 n salzsaurer Lösung allmählich, in 1 n salzsaurer Lösung im Verlaufe von Tagen (beginnend nach etwa 10 min) ausfällt, fällt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Palladium in 8 n salzsauren Lösungen sofort ein schokoladenbrauner, in 4 n salzsauren Lösungen sofort ein tiefschwarzbrauner Niederschlag aus. In 2 und 1 n salzsauren Lösungen verfärbt sich die anfangs braune Lösung zunächst nach Citronengelb, dann über Braun nach Schwarz, anschließend fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Dieser Vorgang dauert in 1 n salzsauren Lösungen einige Stunden, in 2 n salzsauren Lösungen läuft er wesentlich schneller ab. Bemerkenswert ist noch, daß die aus 8 n salzsauren Lösungen bei Zimmertemperatur gefällten Niederschläge sehr feinteilig waren. Nur durch wiederholtes Filtrieren der Fällungsflüssigkeit durch einen Porzellanfiltertiegel A 2 war es möglich, ein klares Filtrat zu erhalten. Die unter anderen Fällungsbedingungen erhaltenen Niederschläge waren ausnahmslos gut zu filtrieren und auszuwaschen (Tab. 6, S. 346).

Zur Analyse wurden die Niederschläge in Königswasser gelöst und das Palladium durch Fällung mit Dimethylglyoxim bestimmt[31]. Hierbei konnte das von anderen Autoren[9] beobachtete Mitfallen von Selen bei dieser Fällung in keinem Falle beobachtet werden. Zur Erfassung des in den Filtraten noch vorhandenen Palladiums wurden diese bis zur Trockne eingedampft, mit Königswasser behandelt und

wiederholt mit 12 n Salzsäure abgeraucht. Je nach den hier vorliegenden Palladiummengen wurden diese entweder mit Dimethylglyoxim oder mit p-Nitroso-dimethylanilin[24] bestimmt.

Tabelle 6. *Mitfallen von Palladium bei der Fällung des Selens mit SO_2*
Palladium wurde als Pd^{II} zugegeben. Die Angaben für die Palladiumgehalte beziehen sich jeweils auf das Gewicht des ausgewogenen Niederschlages

n HCl	Angewandt		Ausgewogen Ndschlg.	mg Palladium im		Atomverh.
	mg Se	mg Pd	mg	Ndschlg.	Filtrat	Se : Pd
A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml						
1	100,0	40,0	139,3	39,8	n. n.	1:0,3
1	20,0	40,0	61,1	38,9	0,99	1:1,45
2	100,0	40,0	140,1	39,8	n. n.	1:0,3
2	20,0	40,0	52,8	31,8	8,4	1:1,18
4	100,0	40,0	139,8	40,1	n. n.	1:0,3
4	20,0	40,0	42,8	21,6	18,8	1:0,8
8	100,0	40,0	106,6	6,4	33,4	1:0,05
8	20,0	40,0	21,4	1,3	38,7	1:0,05
B. Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml						
1	100,0	40,0	142,0	40,0	n. n.	1:0,3
1	20,0	40,0	61,2	39,5	0,011	1:1,49
2	100,0	40,0	142,9	39,6	n. n.	1:0,3
2	20,0	40,0	60,9	39,3	0,78	1:1,45
4	100,0	40,0	139,7	39,9	0,002	1:0,3
4	20,0	40,0	44,4	23,0	16,7	1:0,85
8	100,0	40,0	106,9	6,1	34,0	1:0,045
8	20,0	40,0	21,9	2,1	37,9	1:0,078

n. n. = nicht nachweisbar.

Während Palladium für sich allein durch SO_2 nicht ausgefällt wird, ist bei Anwesenheit eines ausreichenden Selenüberschusses die Ausfällung des Palladiums so vollständig, daß es im Filtrat mit p-Nitroso-dimethylanilin nicht mehr nachgewiesen werden kann, sofern die Acidität der zu fällenden Lösung nicht zu hoch ist.

Aus den in den erhaltenen Niederschlägen gefundenen Atomverhältnissen Se:Pd kann man nicht auf das Vorliegen eines definierten Palladiumselenides schließen, denn das Atomverhältnis ist außer von den angewendeten Mengenverhältnissen auch von der Säurekonzentration abhängig. Der von anderer Seite mitgeteilte Befund[9], daß aus Lösungen, die einen Überschuß an Palladium enthalten, Selen und Palladium im Atomverhältnis 1:1 ausfallen, kann für die hier untersuchten Verhältnisse nicht bestätigt werden. Zweifellos wird es bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen möglich sein, einen Niederschlag dieser Zusammensetzung zu erhalten, doch zeigen die bei Verwendung eines Palladiumüberschusses gefundenen Atomverhältnisse von Se:Pd = 1:1,18 bis 1:1,49, daß man eine Bildung von PdSe kaum als ausreichenden Grund für das Mitfallen des Palladiums mit Selen ansehen kann.

Das Verhalten des Osmiums

Die Fällung des Selens verläuft bei Anwesenheit von Osmium (als $OsCl_6^{2-}$ vorliegend) ebenso wie in reinen Selenlösungen. Das osmiumhaltige Filtrat ist in allen Fällen citronengelb gefärbt.

Zur Bestimmung des in den Niederschlägen enthaltenen Osmiums wurde dieses aus perchlorsaurer Lösung abdestilliert. Die verwendete Apparatur entsprach im wesentlichen der von ZIMMERMANN[32] für die Bestimmung kleiner Mengen Schwefel angegebenen. Die Vorlage enthielt salzsaure Thioharnstofflösung, die sich entsprechend der übergangenen Osmiummenge mehr oder weniger stark rot färbte.

Tabelle 7. *Mitfallen von Osmium bei der Fällung des Selens mit SO_2*
Angewandt je 100,0 mg Se (als Se^{IV}) und 100,0 mg Os (als $OsCl_6^{2-}$). Angaben in Mikrogramm Os je 100,0 mg ausgefallenes Selen
A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml
B. Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml

n HCl	A	B	n HCl	A	B
1	37	68	4	23	18
2	24	48	8	18	20

Die vom ausgefallenen Selen mitgerissenen Osmiummengen sind gering und liegen etwa in der Größenordnung wie bei den Elementen Wismut, Kupfer, Cadmium, Antimon, Zinn, Molybdän und Ruthenium. Von einem spezifischen Mitreißeffekt kann keine Rede sein (Tab. 7).

Das Verhalten des Iridiums

Gibt man SO_2 zu Lösungen, die Selen und Iridium enthalten, so fällt ebenso wie in reinen Selenlösungen ein roter Niederschlag aus und der Fällungsvorgang verläuft in der gleichen Weise wie in reinen Selenlösungen. Der aus 8 n salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur erhaltene Niederschlag setzte sich jedoch kaum ab. Beim Filtrieren dieses Niederschlages nach 2tägigem Stehen lief er, fast ohne einen Rückstand zu hinterlassen, durch einen Porzellanfiltertiegel A 2 hindurch. Auch der aus 8 n salzsaurer Lösung im siedenden Wasserbad unter Druck gefällte Niederschlag lief teilweise kolloid durch die Porzellanfritte. Beim Nachwaschen dieses Niederschlages mit Wasser und ebenso auch beim Waschen der aus 4 n salzsauren Lösungen bei Zimmertemperatur oder im siedenden Wasserbad gefällten Niederschläge wurden nicht unbeträchtliche Anteile durch das Filter gewaschen.

Zur Analyse wurden die Niederschläge in Königswasser gelöst und mehrfach mit 12 n Salzsäure abgeraucht. Ohne Abtrennung des dann noch vorhandenen Selens wurde das Iridium durch Messen der durch $IrCl_6^{2-}$ bedingten Braunfärbung bestimmt.

Die vom ausgefallenen Selen mitgerissenen Iridiummengen sind in allen Fällen zu groß, als daß man die Fällung mit SO_2 zur Abtrennung des

Tabelle 8. *Mitfallen von Iridium bei der Fällung des Selens mit SO_2*
Angewandt je 100,0 mg Se (als Se^{IV}) und 100,0 mg Ir (als $IrCl_6^{2-}$). Angaben in Milligramm Ir je 100,0 mg ausgefallenes Selen
A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml
B. Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml

n HCl	A	B	n HCl	A	B
1	1,29	0,79	4	2,61	0,51
2	1,68	0,64	8	n. b.	11,5

n. b. = nicht bestimmt. Der Niederschlag ließ sich durch Filtration nicht abtrennen.

Selens vom Iridium verwenden könnte. Auffallend ist die Tendenz der aus stärker sauren Lösungen gefällten Niederschläge zu Bildung kolloider Lösungen (Tab. 8).

Das Verhalten des Platins

Wie durch Palladium, so wird das Verhalten des aus salzsauren Lösungen mit SO_2 gefällten Selens auch durch die Anwesenheit von Platin stark beeinflußt. Das tritt besonders stark bei niedrigen HCl-Konzentrationen in Erscheinung. Während das Verhalten und Aussehen der aus 8 n salzsauren Lösungen erhaltenen Selenniederschläge von einem aus reinen Selenlösungen gefällten nicht zu unterscheiden ist, ändert sich die Färbung der bei Zimmertemperatur gefällten Niederschläge mit abnehmender HCl-Konzentration von Rot (8 n) über Schokoladenbraun (4 n), Schwarzbraun (2 n) nach Schwarz (1 n). Bei der Fällung aus 1 n salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur verlief die Fällung noch langsamer, als das in reinen Selenlösungen der Fall ist. Die aus 1 n salzsauren Lösungen in der Hitze unter Druck gefällten Niederschläge waren ebenso wie die bei Zimmertemperatur gefällten äußerst feinteilig und ließen sich schlecht filtrieren (Tab. 9).

Zur Analyse wurden die Niederschläge mit Königswasser gelöst und wiederholt mit 12 n Salzsäure abgeraucht. Bei Mengen von voraussichtlich mehr als 10 mg Platin (geschätzt aus dem Gewicht der Niederschläge) wurde dieses nach Aufnehmen des Abdampfrückstandes mit Salzsäure durch Ameisensäure als Metall ausgefällt[19]. Lagen kleinere Mengen vor, so wurde es aus bromwasserstoffsaurer Lösung als Tetraphenylarsonium-hexabromoplatinat(IV)[5] gefällt.

Im Gegensatz zu den beim Palladium gefundenen Verhältnissen ist die Ausfällung des Platins zusammen mit Selen bei den untersuchten Bedingungen niemals quantitativ. Die mitgerissenen Platinmengen sind aber in allen Fällen so groß, daß man von einer brauchbaren analytischen Trennung nicht reden kann.

Die aus den Analysendaten errechneten Atomverhältnisse Pt : Se lassen keinerlei Schlüsse auf die etwaige Bildung eines definierten Platin-Selenides zu, die Atomverhältnisse sind vielmehr von den angewandten Mengenverhältnissen und Säurekonzentrationen abhängig. Bei der Betrachtung

Tabelle 9. *Mitfallen von Platin bei der Fällung des Selens mit SO_2*
Platin wurde als $PtCl_6^{2-}$ zugegeben. Die Angaben für die Platingehalte beziehen sich jeweils auf das Gewicht des ausgewogenen Niederschlags

n HCl	Angewandt		Ausgewogen Ndschlg.	mg Platin im	
	mg Se	mg Pt	mg	Ndschlg.	Filtrat
A. Fällung bei Zimmertemperatur, Fällungsvolumen 100 ml					
1	100,0	80,0	23,2	7,8	n. b.
1	20,0	80,0	0,88	0,31	n. b.
2	100,0	80,0	143,1	39,4	40,9
2	20,0	80,0	33,2	13,0	66,8
4	100,0	80,0	101,9	1,9	n. b.
4	20,0	80,0	22,6	2,7	77,4
8	100,0	80,0	101,1	1,2	n. b.
8	20,0	80,0	20,3	0,4	n. b.
B. Fällung im siedenden Wasserbad unter Druck, Fällungsvolumen 50 ml					
1	100,0	80,0	158,0	55,1	24,3
1	20,0	80,0	66,8	39,6	40,2
2	100,0	80,0	109,4	8,9	70,3
2	20,0	80,0	31,0	9,6	70,3
4	100,0	80,0	103,5	4,5	n. b.
4	20,0	80,0	20,4	0,4	n. b.
8	100,0	80,0	101,1	1,2	n. b.
8	20,0	80,0	20,1	0,3	n. b.

n. b. = nicht bestimmt.

von Tab. 9 fällt auf, daß die aus schwächer sauren Lösungen gefällten Niederschläge durchweg ein höheres Gewicht aufweisen, als sich aus der Summe des angewandten Selens und des im Niederschlag enthaltenen Platins ergibt. Es liegt nahe anzunehmen, daß diese Überwerte durch einen Gehalt an Sauerstoff bedingt sind, der wohl beim Trocknen der gerade hier sehr feinteilig ausfallenden Niederschläge aufgenommen worden ist.

Diskussion der Ergebnisse

Als Gründe für die Verunreinigung von Niederschlägen durch Fremdstoffe sind im wesentlichen in Betracht: Mutterlaugeneinschlüsse; Adsorption; Mischkristallbildung; Bildung schwerlöslicher Verbindungen unter den Bedingungen der Fällung, ohne daß eine chemische Reaktion zwischen dem zu fällenden Element und dem als Verunreinigung mitgerissenen Element erfolgt; Eintreten einer chemischen Reaktion zwischen dem zu fällenden Element und dem mitgerissenen.

Mit Einschlüssen merklicher Mengen an Mutterlauge hat man in erster Linie bei grobkristallinen Niederschlägen zu rechnen. Solche liegen bei den hier untersuchten Verhältnissen nicht vor, so daß Rückhalte an Fällungsflüssigkeit nur infolge unvollständigen Auswaschens zustande

kommen könnten. Bei den hier verwendeten Mengen an Waschflüssigkeit ist damit nicht zu rechnen, zumal die erhaltenen Niederschläge keinen gelartigen Charakter besitzen.

Im allgemeinen halten sich die durch Adsorption bedingten Mitreißeffekte in geringen Grenzen, sofern der ausgefallene Niederschlag nicht ausgesprochen voluminös und oberflächenreich ist und wenn man von spezifischen Adsorptionseffekten gewisser Stoffe absieht. Fällt man Selen aus salzsauren Lösungen mit SO_2, so scheidet es sich zunächst in äußerst feinteiliger Form ab, bei entsprechenden Fällungsbedingungen gelegentlich auch kolloid. In diesem Zustande besitzt es naturgemäß eine relativ große Oberfläche. Dieser Niederschlag von elementarem Selen altert jedoch rasch, besonders bei der Fällung im siedenden Wasser badeunter Druck und das so erhaltene grauschwarze Selen nimmt nur ein relativ kleines Volumen ein. Aber auch wenn bei Zimmertemperatur gefällt wurde, wird das zunächst flockige und sehr voluminöse Selen sehr schnell dichter. Das hat zur Folge, daß durch Adsorption nur verhältnismäßig geringe Mengen an Verunreinigungen in den Niederschlag gelangen werden.

Die bei Anwesenheit der Elemente Wismut, Kupfer, Cadmium, Antimon, Zinn und Molybdän vom ausfallenden Selen mitgerissenen Mengen dieser Elemente sind zweifelsohne durch die eben genannten beiden Erscheinungen bedingt. Daß die aus 1 n salzsauren Lösungen gewonnenen Niederschläge durchweg etwas stärker verunreinigt sind, ist erklärlich, da die Niederschläge hier besonders feinteilig ausfallen. Auch beim Ruthenium und Osmium braucht man keine anderen Ursachen für das Mitreißen der hier gefundenen kleinen Mengen dieser Elemente anzunehmen, ebenso wie beim Thallium, sofern dessen Konzentration in der zu fällenden Lösung nicht so groß ist, daß es zur Abscheidung von TlCl kommt.

Eine Mischkristallbildung ist wohl in keinem der untersuchten Fälle anzunehmen.

Zur Bildung von schwerlöslichen Verbindungen unter den Fällungsbedingungen ohne chemische Reaktion zwischen dem Selen und dem mitgerissenen Element kommt es im Falle des Thalliums, sofern es in höheren Konzentrationen vorliegt, des Bleis und ebenso natürlich beim Gold und Silber.

Beim Quecksilber und einem Teil der Platinmetalle treten chemische Reaktionen zwischen den genannten Elementen und dem Selen ein. Während im Falle des Quecksilbers eine definierte Verbindung entsteht und somit die Verhältnisse recht übersichtlich sind, ist dies bei den Platinmetallen keineswegs der Fall. Bei den Elementen Rhodium, Palladium, Iridium und Platin lassen sich aus den Niederschlagsgewichten und den Verhältnissen zwischen der Menge des ausgefällten Selens und der Menge des im Niederschlag gefundenen Platinmetalls in keinem Falle Anzeichen für das Entstehen definierter Verbindungen erkennen. Man wird sich vor-

läufig damit bescheiden müssen, den hier beobachteten Mitreißeffekt als induzierte Fällung zu bezeichnen, ohne damit etwas über den tatsächlichen Grund dieser Erscheinung zu sagen.

Vergleicht man das Verhalten der Platinmetalle bei der Fällung des Selens mit SO_2, so fällt auf, daß diejenigen Paare, die man gewöhnlich als Dyade zusammenfaßt, einander in ihrem Verhalten recht ähnlich sind. Von der ersten bis zur dritten Dyade ist ein deutliches Ansteigen des Ausmaßes der Mitfällung zu erkennen. Bei den Elementen der Dyade I, Ruthenium und Osmium, ist kein Anzeichen einer Verbindungsbildung zu erkennen. Auch die physikalischen Eigenschaften der Niederschläge werden durch die Anwesenheit von Ru und Os nicht erkennbar beeinflußt. Dagegen ist bereits bei der Dyade II, Rhodium und Iridium, ein merklicher Einfluß auf die Ausfällung des Selens vorhanden. Einmal ist bei diesen Elementen die vom Selen mitgerissene Menge deutlich höher als in den Fällen, wo der Mitreißeffekt sich durch Adsorption und Einschlüsse erklären läßt, zum anderen fallen Veränderungen im Aussehen und den physikalischen Eigenschaften der Niederschläge auf. Hierbei ist besonders die in beiden Fällen beobachtete Tendenz zur Bildung kolloider Lösungen der ausfallenden Niederschläge bemerkenswert. Bei den Elementen der Dyade III, Palladium und Platin ist schließlich die Neigung, vom ausfallenden Selen mitgerissen zu werden, sehr stark ausgeprägt, besonders in Lösungen geringer Acidität.

Zusammenfassung

Es wurden die bei der Fällung des Selens aus 1—8 n salzsauren Lösungen mit SO_2 mitgerissenen Mengen folgender Elemente bestimmt: Wismut, Kupfer, Cadmium, Antimon, Zinn, Molybdän, Quecksilber, Blei, Thallium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Die Fällungen erfolgten einmal bei Zimmertemperatur, zum anderen bei etwa 100° C unter Druck. Die in dem jeweils vorliegenden Falle anzunehmenden Ursachen für das Mitreißen der gefundenen Mengen werden diskutiert.

Literatur

[1] Alexi, C.: Dissertation Berlin 1905, Seite 11. — [2] Allan, W. J., u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **24**, 1608 (1952); vgl. diese Z. **140**, 386 (1953). — [3] Auger, V., L. Lafontaine u. C. Caspar: C. R. Acad. Sci. (Paris) **180**, 376 (1925). — [4] Ayres, G. H., u. F. Young: Analyt. Chemistry **24**, 165 (1952); vgl. diese Z. **137**, 296 (1952/53). — [5] Bode, H.: diese Z. **133**, 95 (1951). — [6] Bode, H.: diese Z. **143**, 182 (1954). — [7] Bode, H.: diese Z. **144**, 165 (1955). — [8] Bode, H., u. G. Henrich: diese Z. **135**, 98 (1952). — [9] Burriel-Martí, F., u. F. Pino Pérez: An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B. **47**, 653 (1951). — [10] Fischer, H., u. G. Leopoldi: diese Z. **103**, 241 (1935). — [11] Fresenius, C. R.: Anleitung zur qualitativen Analyse. 17. Aufl. 1919, S. 258. — [12] Furman, N. H., W. B. Mason u. J. S. Pekola: Analyt. Chemistry **21**, 1325 (1949); vgl. diese Z. **131**, 360 (1950). — [13] Geilmann, W., u. F. W. Wrigge: Z. anorg. allg. Chem. **197**, 375 (1931). — [14] Haddock, L. A.:

Analyst **60**, 394 (1935); vgl. diese Z. **109**, 46 (1937). — [15] Hahn, H., G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer u. G. Störger: Z. anorg. allg. Chem. **271**, 153 (1953). — [16] Hahn, H., u. W. Kleinwort: diese Z. **151**, 98 (1956). — [17] Hillebrand, W. F., u. G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, J. Wiley Sons Inc. New York 1929, S. 261. — [18] Hillebrand, W. F., u. G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, S. 264. — [19] Hillebrand, W. F., u. G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, S. 290. — [20] Keller, E.: J. Amer. chem. Soc. **19**, 771 (1897); **22**, 241 (1900); vgl. diese Z. **48**, 639 (1909). — [21] Saltzman, B. E.: Analyt. Chemistry **25**, 493 (1953); vgl. diese Z. **143**, 225 (1954). — [22] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publ. Inc. New York 1944, S. 131. — [23] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, S. 335. — [24] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, S. 353. — [25] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, S. 391. — [26] Schoeller, W. R., u. A. R. Powell: The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, 3. Auflage, C. Griffin u. Co., London 1955, S. 240. — [27] Šedivec, V., u. V. Vašák: Chem. Listy **46**, 607 (1952); vgl. diese Z. **141**, 145 (1954). — [28] Smith, G. McP., u. W. L. Semon: J. Amer. chem. Soc. **46**, 1325 (1924). — [29] Spacu, G., u. J. Dick: diese Z. **76**, 273 (1929). — [30] Strafford, N.: Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 306 (1937); vgl. diese Z. **119**, 383 (1940). — [31] Wunder, M., u. V. Thüringer: diese Z. **52**, 660 (1913). — [32] Zimmermann, W.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**, 15 (1944).

Priv.-Doz. Dr. H. Bode, Hannover, Körnerstr. 6

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

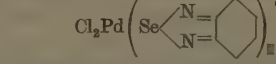
Die gravimetrische Halbmikrobestimmung des Palladiums mit Piaselenol

Von

Max Ziegler und Oskar Glemser

(Eingegangen am 24. Juli 1956)

Wie bereits berichtet[2], reagiert eine salzsaure Lösung von Palladiumchlorid mit alkoholischer Lösung von Piaselenol unter Abscheidung von sehr schwer löslichem



Diese Verbindung eignet sich zum Nachweis von Palladium neben den Ionen Pt^{4+}, Rh^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, Ag^{+} sowie Cd^{2+}. Da sich bei dem thermogravimetrischen Abbau des Palladium-Piaselenolchlorids bis etwa 130° C eine formelgerechte Gewichtskonstanz ergab[2], lag es nahe, das Palladium auf diesem Wege gravimetrisch zu bestimmen.

Hierfür hat sich folgendes Verfahren der Halbmikrobestimmung als brauchbar erwiesen:

Arbeitsvorschrift. Die nicht zu stark salzsaure Probelösung, die 4 bis 20 mg Palladium je 30 ml enthält, wird bis kurz vor den Siedepunkt (95° C) erhitzt. Man fügt

dann die Reagenslösung zu und versieht anschließend noch mit etwa $^1/_3$ des verwendeten Volumens dieser Lösung im Überschuß. Als Norm werden zweckmäßig insgesamt 10 ml Reagenslösung verwendet. Nach kurzem Aufkochen läßt man die Lösung abkühlen und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Std lang stehen. Man filtriert durch einen Mikroporzellantiegel, wäscht 2 bis 3mal mit Wasser, indem man den Niederschlag im Tiegel mit einem dünnen Glasstab durchrührt und auflockert, und wäscht dann noch 2mal mit Methanol.

Trocknungstemperatur 110° C (1 Std). Umrechnungsfaktor für $PdCl_2$ = 0,326.

Reagenslösung. 1%ige Lösung von Piaselenol* in Methanol.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens geht aus den nachstehenden Bestimmungen hervor:

Tabelle 1

$PdCl_2$ gegeben mg	$PdCl_2$ gefunden mg	$PdCl_2$ gegeben mg	$PdCl_2$ gefunden mg
20,0	20,10	15,0	14,95
20,0	19,90	15,0	14,90
20,0	19,85	10,0	10,10
20,0	19,80	10,0	9,95

Die Bestimmung neben verschiedenen Fremd-Ionen

Die Bestimmung des Palladiums ist besonders neben den Ionen Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+} und Pt^{4+} von Interesse. Die Arbeitsweise bei der Bestimmung ist die gleiche wie bereits oben beschrieben, jedoch wird bei Gegenwart von Co^{2+}- oder Ni^{2+}-Ionen die zugefügte Reagensmenge auf 15 bis 20 ml bemessen. Nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über derartige Bestimmungen.

Tabelle 2

$PdCl_2$ gegeben mg	Fremdsalz	Menge d. Fremd-Ions mg	$PdCl_2$ gefunden mg
20	$PtCl_4$	10	20,02
20	„	10	20,14
20	„	20	19,80
20	„	20	20,03
20	„	20	20,05
20	$NiCl_2$	20	19,92
20	„	20	19,95
20	$CoCl_2$	20	19,96
20	„	20	19,80
20	$PbCl_2$	10	20,05
20	„	20	20,09
20	„	20	19,92

* Piaselenol ist nach der Vorschrift von Hinsberg[1] aus o-Phenylendiamin und seleniger Säure leicht darstellbar.

Zusammenfassung

Die gravimetrische Halbmikrobestimmung des Palladiums mit Piaselenol ist neben Pb^{2+}-, Co^{2+}-, Ni^{2+}- und Pt^{4+}-Ionen mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 0{,}5\%$ durchführbar.

Dem Fonds der Chemie sind wir für Unterstützung sehr zu Dank verbunden.

Literatur

[1] Hinsberg, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 862, 2895 (1889). — [2] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **146**, 29 (1955).

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Zur colorimetrischen Bestimmung niedriger Sauerstoff-Konzentrationen in Gasen beschreiben C. Stafford, J. E. Puckett, M. D. Grimes und B. J. Heinrich[1] eine Abänderung des Verfahrens von L. J. Brady[2], das auf der Messung der ausbleichenden Wirkung des Sauerstoffs auf die rote Lösung der reduzierten Form von Natriumanthrachinon-β-sulfonat beruht. Sauerstoffgehalte von 0,5 bis 650 ppm in n-Butan, Butadien, Propylen, Äthylen oder auch in Stickstoff können auf etwa $\pm$ 7% genau bestimmt werden. Zur Eichung werden in der im Original skizzierten Apparatur definierte Sauerstoffmengen, die elektrolytisch erzeugt werden, mit den zu untersuchenden Gasen vermischt. Diese Gemische werden dann mit der in der Apparatur mit amalgamiertem Zink reduzierten Farbstofflösung von Natriumanthrachinon-β-sulfonat (0,25 g in 3,92 l Wasser gelöst und mit 30%iger NaOH-Lösung auf 4 l aufgefüllt) in Reaktion gebracht; der bleichende Effekt des O_2-Gehaltes auf die rote Lösung wird in der Durchlaufküvette des Spektrophotometers gemessen. H_2, CO_2 und andere saure Gase, sowie Acetylen stören nicht. CO stört, wenn es im großen Überschuß vorhanden ist. Die Analysenapparatur ist transportabel. In 8 Std läßt sich in 6 Proben der O_2-Gehalt bestimmen.

H. Pohl

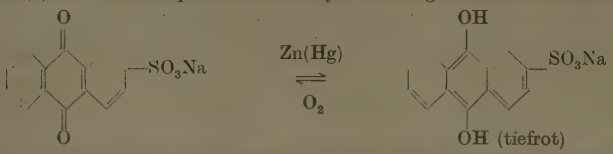
F. W. Karasek, R. J. Loyd, D. E. Lupfer und E. A. Houser[3] beschreiben eine Apparatur, die die *kontinuierliche Bestimmung und Registrierung kleiner Sauerstoffgehalte ($0—50 \cdot 10^{-4}$ bis $0—500 \cdot 10^{-4}$ Vol.-%) in Gasen*, z. B. Stickstoff, Äthylen oder Butadien auf Grund der vorstehend angegebenen Reaktion gestattet. Es wird

[1] Analyt. Chemistry **27**, 2012—2014 (1955). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 1033 (1948).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 233—236 (1956). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA).

also die Wirkungsweise des Redox-Gleichgewichts zwischen Natriumanthrachinonsulfonat-(2) und der entsprechenden Dioxyverbindung unter der Einwirkung von



gasförmigem Sauerstoff photometrisch gemessen. Das Kernstück der Apparatur ist ein geschlossenes Röhrensystem, in welchem eine alkalische, reduzierte Lösung von Natriumanthrachinonsulfonat-(2) (0,125 g + 25 ml 5%ige Natronlauge in 2 l) mit Hilfe einer in den Kreislauf geschalteten Pumpe mit gleichmäßiger und regelbarer Geschwindigkeit zirkuliert. Das System enthält ferner einen Zinkamalgam-Reduktor, eine Vergleichsküvette, eine Meßküvette und zwischen diesen ein Reaktorgefäß, in welchem die Lösung von dem zu analysierenden fein verteilten Gas durchströmt wird. Die vom Reduktor kommende, tiefrote Reagenslösung passiert zunächst die Vergleichsküvette und tritt dann in den Reaktor ein, wo sie den im durchströmenden Gas enthaltenen Sauerstoff quantitativ absorbiert. Die damit verbundene Erhöhung ihrer Lichtdurchlässigkeit (Oxydation zum Chinon) wird in der Meßküvette gemessen. Von dort fließt die Lösung zum Reduktor zurück, wird reduziert und tritt abermals in den Kreislauf ein, nachdem sie von Gasresten befreit wurde. Hinter den Küvetten, die von einer gemeinsamen Lichtquelle beleuchtet werden, liegen in einer Brückenschaltung zwei Sperrschichtphotozellen. Der Nullabgleich des Brückenstromes geschieht automatisch mit Hilfe eines Servosystems, das vom Brückenpotentiometer selbst gesteuert wird. Ein Verstärker liefert die jeweils notwendige Amplitude und Phase an den Servomotor, der das Brückenpotentiometer antreibt. Die Stellung des letzteren ist ein Maß für den gefundenen Sauerstoffgehalt. Sie wird mit Hilfe eines mechanisch gekuppelten, zweiten Potentiometers auf einen 10 mV-Schreiber übertragen und dort registriert. Die Empfindlichkeit der Anzeige und die Lage des Nullpunktes können variiert werden. Zur Eichung des Gerätes dienen Gasgemische mit bekannten Sauerstoffgehalten, zu deren Herstellung die Verff. eine besondere Anordnung benutzen: Das Trägergas wird, wie bei der eigentlichen Analyse, in einem von stärkerer Reagenslösung durchströmten Reaktor von Sauerstoff befreit, getrocknet, auf einen Druck von 10 psi (0,70 at) entspannt und mittels einer geeichten Capillare und passenden Überdruckes mit bekannten Sauerstoff- bzw. Luftmengen vermischt. Die Capillare wird durch Flüssigkeitsverdrängung geeicht. Das von ihr durchgelassene Gasvolumen ist annähernd proportional der zwischen ihren Enden liegenden Druckdifferenz. Die Konzentrationseichkurve für die Sauerstoffbestimmung ist bis zu Gehalten von 100 ppm O_2 (Vol-Teile) ebenfalls nahezu linear. Die bei ihrer Aufstellung herrschenden Bedingungen — elektrische Empfindlichkeit, Strömungsgeschwindigkeit des Reagenses und des Gases — sind bei den nachfolgenden Bestimmungen einzuhalten. Die Analyse wird durch saure Gase (CO_2, H_2S) gestört, ebenso durch Schwefelkohlenstoff, der aber mit Diäthylenglykolmonoäthyläther entfernt werden kann. H. Specker

Schwefeldioxyd in Rauchgasen („smog") kann man nach H. F. Liddell[1] durch die bleichende Wirkung auf Astrazon-Rot FG (Bayer) nachweisen. — Eine abgemessene Gasmenge wird mit einer Geschwindigkeit von 250 ml/min durch ein

[1] Analyst (London) **80**, 901 (1955). Ministry of supply, Chemical Defence Experimental Establishment, Porton, Wilts. (Großbrit.).

mit der Lösung des Farbstoffs (siehe unten) getränktes Filtrierpapier gepumpt. 1,5 μg SO_2 in 500 ml Luft ergeben noch eine deutliche Reaktion. Schwefelsäure stört nicht. Das Verfahren kann auch zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ausgebaut werden. — Zur Darstellung des Reagenses löst man 0,1 g Astrazon-Rot FG in 20 ml heißem Wasser, vermischt nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 5,0 g Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Wasser, gibt 25 ml Glycerin hinzu und verdünnt auf 100 ml. Im Dunkeln aufbewahrt, ist die Lösung über 1 Woche haltbar.
G. Denk

Zur registrierenden Messung von 0,001 bis 3 Vol % Chlor in Gasen wie Acetylen oder Chlorwasserstoff gibt D. Enders[1] ein Verfahren an, das auf der Lichtabsorption von Chlor im ultravioletten Spektralbereich beruht. Man verwendet im Colorimeter die Schottfilter UG 2 oder UG 4, die von der Strahlungsquelle, einer Quecksilberdampflampe, die Linie 365 mμ herausfiltrieren. — Müssen sehr geringe Chlormengen bestimmt werden, dann kann man die photometrisch verfolgte Entfärbung einer Methylrotlösung dazu benutzen. Im Original sind die vom Verf. gebauten Apparate sehr genau beschrieben. Statt der üblichen Selenzellen enthalten die Apparate Vakuumphotozellen.
K. Brodersen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in selbstentzündlichen Gasen, wie Alkylsilanen, verdünnt H. B. Bradley[2] 20 ml des Gases im Gasometer mit 40—50 ml Argon und läßt das Gas über einen Dreiwegehahn in das Verbrennungsrohr strömen, wobei es mit einem großen Überschuß von Sauerstoff vermischt wird. Das Rohr enthält einen Platin-, einen Kupferoxyd- und einen Silberkatalysator (siehe unten) und ein Silberdrahtnetz. Die Si-H-Bindung wird durch die Platinschicht, die auf 850—1000° C geheizt ist, gespalten, die organischen Komponenten werden durch die 550—650° C heiße Kupferoxydschicht oxydiert und an der ebenso heißen Silberschicht werden die Halogene zurückgehalten. Die Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O werden wie üblich aufgefangen und gewogen. — Um den CuO-Katalysator darzustellen, gibt man zu einer Lösung von 60 g Kupfernitrat in 200 ml Wasser 100 g „Aloxite"-Kugeln (Carborundum Co.) als Trägersubstanz, evakuiert in einem geeigneten Gefäß, hebt das Vakuum wieder auf, wodurch sich die Poren der Trägersubstanz mit der Lösung vollsaugen, trocknet dann die Kugeln vorsichtig und glüht schließlich 1 Std bei 800° C. In analoger Weise erhält man aus 5 g Platinchlorid in 75 ml Wasser oder 40 g Silbernitrat, den Platin- bzw. Silberkatalysator.
G. Denk

Zur Bestimmung nichtolefinischer Verunreinigungen (außer Kohlendioxyd) in Äthylen gibt N. H. Ray[3] eine *chromatographische Schnellmethode* an. Man adsorbiert das Äthylen an mit Brom behandelter Holzkohle, und schließt eine Säule mit reiner aktivierter Holzkohle an, in welcher die verunreinigenden Gase voneinander getrennt werden. Mit CO_2 als Trägergas werden sie eluiert, über Kalilauge gesammelt und gemessen[4]. Zuerst erscheinen H_2, CH_4 und falls vorhandene, O_2, N_2 und CO. Nach etwa 15—20 min tritt reines Äthan auf. — *Herstellung der bromierten Kohle.* Man packt aktivierte Holzkohle (Sutcliffe & Speakman Nr. 207 B, 12 bis

---

[1] Chem. Techn. 8, 67—71 (1956). VEB Chemische Werke Buna, Schkopau.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 2021—2022 (1955). Linde Air Products Co., Tonawanda, N. Y. (USA).

[3] Analyst (London) **80**, 853—860 (1955). Imp. Chem. Inds., Ltd., Northwich, Cheshire (England).

[4] J. Janák u. Mitarb., vgl. diese Z. **142**, 453 (1954); **143**, 442 (1954); **145**, 30 (1955); **150**, 428, 448 (1956).

20 mesh) in ein Glasrohr und leitet einen mit Bromdampf gesättigten Kohlensäurestrom darüber. Die Kohle erhitzt sich dabei. Den Bromüberschuß entfernt man durch einen reinen Kohlensäurestrom. Das hinterbleibende Produkt enthält 39,4 bis 41,5% Brom, besitzt aber nur 0,8 mm Hg-Säule Brom-dampfdruck. — *Ausführung der Bestimmung.* Man bringt die Probe in den 25 ml fassenden Raum *A* (Abb. 1), treibt mit einem Kohlensäurestrom von 10 ml/min die Probe durch den Raum *B* mit der bromierten Kohle in das Nitrometer *C*, welches mit 50% iger Kalilauge gefüllt ist. Bei Auftragung des gesammelten Volumen gegen die Zeit erhält man treppenartige Kurvenzüge, aus deren Höhe man die Menge der Verunreinigung ablesen kann.

K. Brodersen

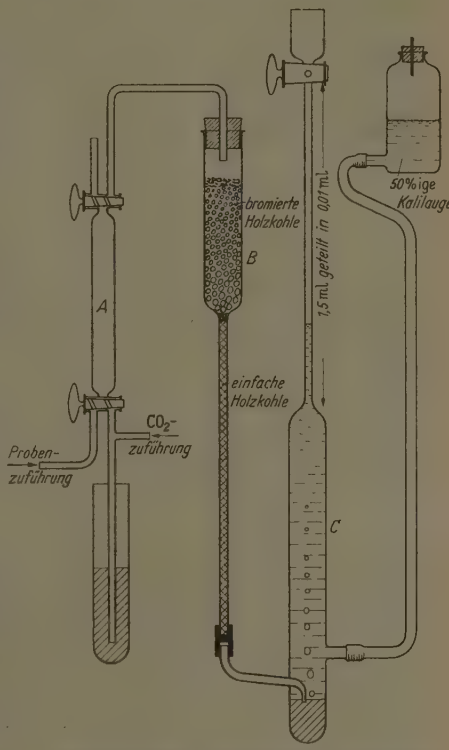


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung nichtolefinischer Verunreinigungen in Äthylen nach Ray

Ein polarographisches Verfahren zur Naphthalinbestimmung im umlaufenden Koksofengas haben V. D. Bezuglyj und N. D. Ogdanec[1] entwikkelt. Nach ihren Untersuchungen wird Naphthalin an der Quecksilbertropfelektrode nicht umkehrbar zu Dihydronaphthalin reduziert. Die polarographische Bestimmung erfolgt in einer Lösung von Tetrabutylammoniumjodid in Äthanol. Zur Extraktion des Naphthalins aus dem Koksofengas diente anfangs Solventnaphtha (Fraktion bis 165° C), später das leichter zu standardisierende Xylol. — *Arbeitsweise*: 20—30 Liter umlaufendes Koksofengas werden mit einer Geschwindigkeit von $1\frac{1}{2}$ Liter/min zwecks Reinigung von anderen Beimengen nacheinander durch Waschflaschen mit a) 80%iger Schwefelsäure, b) Wasser, c) 40%iger NaOH-Lösung, d) Wasser, sodann durch ein Chlorcalciumrohr hindurchgeleitet; es folgen 2 Waschfläschchen mit je 2 ml Xylol zum Auffangen des Naphthalins (das bereits vom ersten Fläschchen völlig absorbiert wird). Zum Polarographieren wird 1 ml der Xylollösung in das Elektrolysiergefäß gegeben, welches 0,5 ml 0,02 n Lösung von $N(C_4H_9)_4J$ in 50%igem Alkohol und 1,25 ml Äthanol enthält. Nach 10—15 minutigem Durchleiten von Wasserstoff wird polarographiert, wobei die Bestimmung nach dem Verfahren der Zusätze

[1] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) 28, 1339—1344 (1955) [Russisch]. Ukrain. forschungswiss. Koks-chem. Inst.

erfolgt (Zusatz von 0.1 ml 0,01 m Standardnaphthalinlösung in Alkohol und nochmaliges Polarographieren). Die Ergebnisse übertreffen an Genauigkeit die nach dem (chem.) Pikratverfahren durchgeführten Bestimmungen. A. v. WILPERT

Wasser, Abwasser. T. OKURA[1] gibt ein Schnellverfahren an zur Bestimmung der *Verunreinigung von Fluß- oder Seewasser durch Abwässer von Papier- und Pulpefabriken.* Das Verfahren beruht darauf, daß besonders die mit Abwässern von Sulfitcellulosefabriken verunreinigten natürlichen Wässer leicht schäumen. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 50 ml der Wasserprobe in eine Flasche, schüttelt und mißt die Zeit bis zum Verschwinden des entstandenen Schaums. Man kann so bis zu 10 ppm Verunreinigung herab halbquantitativ erfassen. Niedrige Temperatur macht die Methode empfindlicher. Zwischen Seewasser und Süßwasser ergeben sich aber Unterschiede, ebenso verhalten sich die verschiedenen Arten der Abwässer nicht gleich. Man muß also Vergleichsproben mit Wässern gleicher Herkunft anstellen. A. KURTENACKER

Zur Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Brauchwasser macht A. KAESS[2] einige grundsätzliche Bemerkungen. Die Härtebestimmung nach WARTHA-PFEIFER wird als unbrauchbar bezeichnet. Für die Bestimmung der Gesamthärte wird das komplexometrische Verfahren mit Eriochromschwarz als Indicator (in NaCl-Verreibung 1:500) vorgezogen. Die Seifenschaumverfahren geben bei reinen Kalklösungen gute Werte, bei Anwesenheit von Neutralsalzen und organischen Substanzen werden zu niedrige Werte erhalten. Störende Eisenverbindungen müssen vor der Titration durch Oxydation entfernt werden. Bei Anwesenheit von Alkalisalzen in Wässern von geringer Härte neutralisiert man vorher mit 0,1 n Salzsäure, bleibt aber noch mit Phenophthalein im roten Bereich. — Bei der Bestimmung der kalkangreifenden Kohlensäure nach HEYER werden gleiche Ergebnisse erhalten, wenn man drei Tage unter häufigem Umschütteln stehen läßt oder 3 Std in einem Rotationsapparat mit 25—28 Umdrehungen je Minute schüttelt. — Den Einfluß größerer Mengen an Kohlensäure bei hohen Carbonathärten auf die Indicatorumschläge kann man ausschalten, wenn man die Proben nach dem Eintreten des Umschlags des Indicators (Methylorange) kurz aufkocht und nach dem Abkühlen weiter titriert. — Zur Bestimmung der freien Kohlensäure wird die Titration mit Natronlauge empfohlen. — Chloride werden mercurimetrisch unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Indicator ermittelt. Nitrite lassen sich unter Auswertung der Farbreaktion mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin in Hehnerzylindern colorimetrisch bestimmen. — Für die Sulfatbestimmung soll sich die Schnellanalyse unter Benützung der Wasserstoff-Austauschersäule bewährt haben. L. ACKER

Zur Bestimmung von Caesium in Seewasser wurden von N. YAMAGATA und T. YAMAGATA[3] vorbereitende Arbeiten durchgeführt. Es wurde der Caesiumverlust untersucht, der im Verlaufe des Abtrennens und Konzentrierens aus dem Seewasser eintritt. Ist der Caesiumgehalt sehr gering (Atomverhältnis $K/Cs > 2000$), so verhält sich Caesium nicht immer wie das Kalium bei der Trennung von NaCl und KCl. Caesium läßt sich nahezu quantitativ gemeinsam mit Kalium als Chloroplatinat fällen und bleibt bei Anwendung der Alkohol-Salzsäure-Methode vollständig in Lösung. Auf der anderen Seite gehen bei Anwenden der Perchloratmethode etwa 80% des Caesiums in die $NaClO_4$-Fraktion und nach der Kobaltinitritmethode ist ein

[1] Jap. Analyst **5**, 96—98 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Hokkaido (Japan).

[2] Mitt.-blatt der GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie 1955, 207.

[3] Jap. Analyst **5**, 37—40 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Kiriu College of Technol., Gumma Univ. (Japan).

Caesiumverlust von 30—40% zu beobachten. Der Vorgang des Abtrennens und Konzentrierens von Caesium durch Entfernen der Erdalkalien mit Oxin, Fällung des Sulfats mit Bariumchlorid und Ausscheiden des überschüssigen Bariums als Carbonat erwies sich als befriedigend. Auch das Konzentrationsverfahren von G. JANDER, nach welchem das Kaliumchlorid aus Carnallit mit HCl entfernt und das Caesium als Silicomolybdat gefällt wird, gibt gute Resultate. K. MACHNER

A. B. CROWTHER und R. S. LARGE[1] untersuchen *die günstigsten Bedingungen für die Anwendung der Natriumphenolat-Natriumhypochloritmethode zur Bestimmung von Ammoniak im Wasser*[2] Es erweist sich als günstig, statt die wenig haltbare Natriumphenolatlösung darzustellen, Phenollösung und Natronlauge getrennt zu bereiten und aufzubewahren. Die Reaktion wird empfindlicher, wenn technischer, mit Methanol vergällter Alkohol zugesetzt wird; eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit bringt der Zusatz von Isopropanol, n-Butanol und vor allem Aceton, mit dem sich die blaue Farbe am schnellsten und intensivsten entwickelt. Der Zusatz von Mangansulfat als Katalysator, der in der Originalvorschrift gefordert wird, kann unterbleiben. — *Arbeitsvorschrift.* Man verdünnt die Wasserprobe auf 10 ml, gibt 4 ml der Natriumphenolatlösung (s. u.) hinzu, mischt und versetzt mit 3 ml Natriumhypochloritlösung (0,9% akt. Chlor). Nach dem Mischen wird mit Wasser auf 25 ml verdünnt, wieder durchgemischt und nach 20 min die Extinktion gemessen. Verff. verwendeten dazu ein Spekker-Absorptiometer mit Wärmefilter Calorex H 503, Ilford-Filter Nr. 607 und eine 2 cm-Zelle. Mit 10 ml dest. Wasser und den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Zur Darstellung des Natriumphenolatreagenses löst man 62,5 g Phenol in methanolvergälltem Alkohol, gibt 18,5 ml Aceton hinzu und verdünnt mit methanolvergälltem Alkohol auf 100 ml. Vor dem Gebrauch mischt man 20 ml dieser im Kühlschrank aufbewahrten Lösung mit 20 ml einer ebenfalls im Kühlschrank befindlichen Natronlauge (27 g NaOH in 100 ml) und verdünnt auf 100 ml. G. DENK

Die Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wasser, das reduzierende Substanzen enthält, führen I. DAVIES, M. N. REDFEARN und D. E. Y. REMER[3] nach der von H. WINKLER[4] beschriebenen Methode durch, nachdem die reduzierende Substanz durch einen Ionenaustauscher oxydiert und durch einen zweiten aus der Lösung entfernt ist. Viel Sulfid darf nicht zugegen sein. Die angegebenen Sauerstoffwerte schwanken immer noch bis zu ± 15%. — *Verfahren.* Zur Oxydation der reduzierenden Substanz dient ein mit Amberlite IRA 400 (OH)-Harz gefüllter Zylinder von 15 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser. Die Säule wird durch Behandlung mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung in die MnO_4-Form übergeführt und anschließend gut gewaschen. Zur Beseitigung ionisierter Verunreinigungen dient eine dahinter geschaltete mit einer Mischung aus De-Acidite FF und Zeo-Karb 225 gefüllte Kolonne von 60 cm Länge und 4 cm Durchmesser. H. PLUSKAL

H. S. LEVINE, W. V. WARREN, E. C. TSIVOGLOU und W. W. WALKER[5] haben eine *Apparatur zur kontinuierlichen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser* konstruiert. Die Methode beruht auf der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Gasphase, die sich im Gleichgewicht mit dem strömenden Wasser befindet. Nach dem

[1] Analyst (London) **81**, 64—65 (1956). Dep. of Atomic Energy, Springfield Works, Salwick, Lancs. (England).

[2] RILEY, J. P.: Anal. chim. Acta **9**, 575 (1953); vgl. diese Z. **144**, 203 (1955).

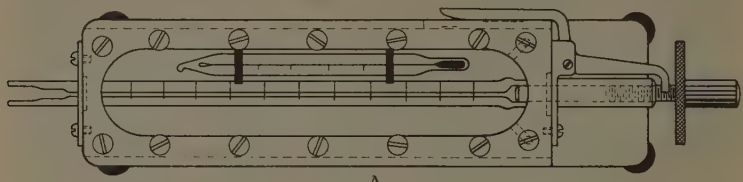
[3] Analyst (London) **81**, 113—116 (1956). Kirtling Street, London.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2843 (1888).

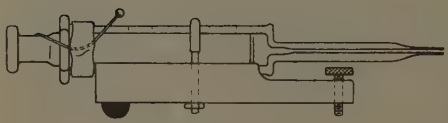
[5] Analyt. Chemistry **28**, 343—349 (1956). Publ. Health Serv. Cincinnati, Ohio.

Henryschen Gesetz kann dann der Sauerstoffgehalt in der wäßrigen Phase berechnet werden. In einer im Original beschriebenen Apparatur wird das zu untersuchende Wasser auf eine Prallwand fallen gelassen, wobei etwas vom gelösten Gas abgegeben wird. Das abgegebene Gas wird im kontinuierlichen Betrieb nach Passieren eines z. B. magnetischen Sauerstoffschreibers wieder in den Kreislauf des Wassers geführt. Man erhält so nach einer gewissen Zeit im Gasgemisch eine dem Henryschen Gesetz entsprechende Menge Sauerstoff. Die Methode arbeitet unabhängig von der Temperatur, dem Druck, dem Salzgehalt des Wassers und dem Gehalt an gelöstem Stickstoff.

P. F. Scholander, L. van Dam, C. L. Claff und J. W. Kanwisher[1] beschreiben ein *Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoff (und Stickstoff) in nur 1 ml der zu untersuchenden Wasserprobe.* Die Probe und anschließend eine kleine Menge



A



B

Abb. 1. Apparaturen zur mikrogasanalytischen Bestimmung von gelöstem Sauerstoff oder Stickstoff nach Scholander u. Mitarb. *A* Gasanalysator, *B* Extraktor

Citronensäurelösung werden anaerob in eine Pipette (Injektionsspritze) gesaugt, die in ihrem toten Raum Hydrogencarbonatlösung enthält. Die gelösten Gase werden durch das entwickelte CO_2 in die Gasphase übergeführt. Die Flüssigkeit wird ausgestoßen, CO_2 wird durch konz. Kalilauge absorbiert. Die zurückbleibende Gasblase von Sauerstoff und Stickstoff wird in den Gasanalysenapparat übergeführt, gemessen, mit alkalischer Pyrogallollösung behandelt und wieder gemessen. Die Volumabnahme ergibt den Sauerstoffgehalt. Abb. 1 zeigt die verwendeten Apparaturen. Der Gassammler und Extraktor (*B*) ist eine 5 ml-Spritze mit angeschmolzener Capillare von 5 cm Länge und 0,7 mm Bohrung. Der Gasanalysator (*A*) besteht aus einer Präzisionscapillare (0,6 mm Bohrung) mit Millimeterteilung, umgeben von einem Wassermantel. Die Durchführung einer Analyse ist im Original sehr eingehend beschrieben. — Das Verfahren hat sich nach Angabe der Verff. bei der Untersuchung von Schlammwasser in Mangrove-Sümpfen, von Saft in der Weinrebe, den Gasen in Eisbergen usw. bewährt. K. Brodersen

Zur Bestimmung von hochsiedenden Paraffinkohlenwasserstoffen in verunreinigtem Wasser extrahieren F. J. Ludzack und C. E. Whitfield[2] diese durch Tetrachlorkohlenstoff in einer geeigneten Apparatur und bestimmen Kohlenwasserstoffe +

[1] Biol. Bull. (Lancaster, Pa.) **109**, 328—334 (1955). Oceanographic Inst., Woods Hole, Mass. u. Harvard Univ., Boston, Massachusetts (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 157—160 (1956). Public Health Service, Cincinnati, Ohio.

sauerstoffhaltige Extrakte im UR-Spektrophotometer mit Natriumchloridoptik bei einer Wellenzahl von 2925 cm^{-1} qualitativ und grob quantitativ aus der Lage und Intensität der Banden. Nach chromatographischer Behandlung mit aktivierter Tonerde können dann die gemischten Kohlenwasserstoffe allein durch Ultrarotabsorption bestimmt werden. — *Verfahren.* In der in Abb. 2 dargestellten Apparatur wird etwa 1 l der Wasserprobe (mit Salzsäure auf $p_H \leq 3{,}5$ gebracht) durch immer neu hindurchperlende CCl_4-Teilchen 4 Std extrahiert. Um die Geschwindigkeit der Teilchen zu verringern und gleichzeitig ihre Oberfläche zu vergrößern, bzw. die Teilchen möglichst klein zu halten, wird ständig ein durch Aktivkohle und Glaswollefilter gereinigter Luftstrom dem Extraktionsmittel entgegen geleitet. Bei einer Oktadekan-Emulsion konnte durch Anwendung des Luftstromes die Extraktion von 70 auf 90% erhöht und die Extraktionsdauer von 23 Std auf 2 Std herabgesetzt werden. Um die Apparatur auf Sauberkeit zu prüfen, wird eine sehr sorgfältig durchgeführte Blindprobe mit ölfreiem Wasser empfohlen. Die etwa 300 ml betragende Chloroformphase wird im Scheidetrichter abgetrennt, zum Trocknen mit 10 g wasserfreiem Na_2SO_4 vermischt, filtriert und in einer Soxhletflasche auf 10 ml und auf dem Wasserbad auf 2 ml eingeengt. Zur Orientierung mißt man die UR-Absorption bei der Wellenzahl 2925 cm^{-1}. Die Absorption rührt außer von den Paraffinkohlenwasserstoffen auch von alicyclischen, olefinischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Schwefel-, Stickstoff- oder Sauerstoffderivaten her. Das Lösungsmittel (CCl_4) stört durch seine Absorption nur in den Bereichen 1600—1700 und 1260—1190 cm^{-1}. Absorption zwischen 1725 und 1690 cm^{-1} ist charakteristisch für Carbonylverbindungen. Für die Kohlenwasserstoffabsorption ist das BEERsche Gesetz erfüllt. Zur Abtrennung der sauerstoffhaltigen Bestandteile füllt man eine Säule (10 × 150 mm) mit aktivierter Tonerde, befeuchtet mit 20 ml CCl_4 und chromatographiert die Lösung. Zum Entwickeln dient CCl_4. Die ersten 30 ml Eluat enthalten die Kohlenwasserstoffe. Man engt das Eluat wie vorher ein und mißt im UR-Spektrophotometer die nur von den Kohlenwasserstoffen herrührende Extinktion. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen werden in der Adsorptionssäule zurückgehalten. H. PLUSKAL

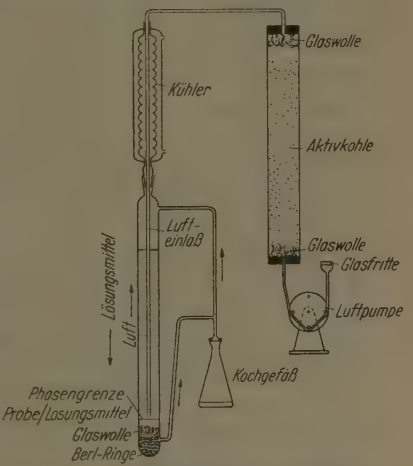


Abb. 2. Extraktionsapparatur nach LUDZACK und WHITFIELD

Eine rasche und genaue Bestimmungsmethode von Äthylenglykol in Wasser wird von E. R. HESS, CH. B. JORDAN und H. K. ROSS[1] beschrieben. Das Glykol reagiert mit Überjodsäure zu Aldehyd und Jodsäure, welche mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag liefert.

$$\begin{matrix} RCHOH \\ | \\ RCHOH \end{matrix} + HJO_4 \rightarrow 2RCHO + HJO_3 + H_2O$$

und $$HJO_3 + AgNO_3 \rightarrow AgJO_3 + HNO_3.$$

[1] Analyt. Chemistry 28, 134—135 (1956). Paint and Chemical Lab. Division, Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).

Die Zeit bis zum Auftreten des Niederschlags ist verkehrt abhängig von der Konzentration an Glykol. Das Verfahren kann auch für die Bestimmung von Glycerin, anderen Glykolen, α-Oxyaldehyden, Ketonen und Säuren in Wasser angewandt werden. — *Ausführung.* In einem Reagensglas gibt man zu 2,00 ± 0,01 ml der Probelösung, die 0,10—1,00% Glykol enthalten soll, 2,0 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 5,0 ml einer Säurelösung mit 80 ml konz. Salpetersäure und 4,56 g $HJO_4 \cdot 2\,H_2O$ im Liter. Man mißt die Zeit vom Zugeben des ersten Tropfens der Säurelösung bis zum Auftreten des weißen Niederschlages. Erscheint der Niederschlag früher als in 23,5 sec, so wird die Lösung um das 10fache verdünnt und die Bestimmung wiederholt. Den Prozentgehalt an Glykol erhält man entweder graphisch aus Eichkurven oder nach der Gleichung Gew.-% = 63,10 $D/T^{1,31}$, in der D das Verdünnungsverhältnis und T die Reaktionszeit bedeuten. Die Formel gilt für 73° F (= 22,8° C). G. Denk

Anionaktive Waschmittel in Gewässern und im Abwasser bestimmt man nach W. A. Moore und R. A. Kolbeson[1] statt mit Methylenblau[2] besser mit Methylgrün, weil dabei Thiocyanat, Nitrit, Nitrat und organische Stickstoffverbindungen weniger stören, der Farbstoff-Waschmittelkomplex mit einer einzigen Benzolextraktion genügend erfaßt wird (zu 95%) und überschüssiger Farbstoff vollständig in der wäßrigen Schicht verbleibt. Sulfonierte und sulfatierte oberflächenaktive Substanzen ergeben mit Methylgrün purpurfarbene Komplexe mit Absorptionsmaxima bei derselben Wellenlänge. — *Ausführung.* 20 ml Fluß- oder Abwasser mit einem 5—100 μg Natriumlaurylsulfat äquivalenten Waschmittelgehalt (oder bei höherer Konzentration ein kleineres auf 20 ml verdünntes Volumen) versetzt man in einem Scheidetrichter mit etwa 10 ml Glycin-Salzsäure-Pufferlösung (7,5 g Glycin + 5,8 g Natriumchlorid in 1 Liter Wasser, dazu 0,1 n Salzsäure bis p_H 2,5) und mit 2 ml 0,5%iger, wäßriger Methylgrünlösung, mischt vorsichtig, fügt 40 ml Benzol hinzu und schüttelt 1 min (etwa 250 mal). Die wäßrige Schicht läßt man ab und schüttelt die Benzollösung mit 15 ml auf p_H 2,5 gepuffertem Wasser durch. Wenn nach 20 bis 30 min langem Stehen die Benzolschicht völlig klar geworden ist (Filtrieren oder Schütteln mit Trockenmitteln würde einen Substanzverlust bewirken), mißt man ihre Absorption bei 615 mμ und entnimmt den Waschmittelgehalt einer mit genauen Einwaagen von Natriumlaurylsulfat unter denselben Bedingungen aufgestellten Eichkurve. — Die Reaktionsgefäße und Photometerküvetten, an denen sich leicht Farbstoff-Waschmittelkomplex festsetzt, reinigt man am besten mit Chloroform. F. Neumann

Das Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs von Oberflächenwasser nach W. A. Moore und Mitarb.[3] kann nach einer neuen Mitteilung von W. A. Moore und W. W. Walker[4] bedeutend empfindlicher gestaltet werden, wenn man an Stelle der 0,25 n Kaliumdichromatlösung in 50 Vol-%iger Schwefelsäure eine 0,025 oder 0,05 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung verwendet. Man benötigt hier 50—70 ml des zu untersuchenden Wassers. Unter gewissen Vorsichtsmaßregeln werden ebenso genaue Resultate erhalten wie mit 0,25 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Sollen auch Chloride

[1] Analyt. Chemistry **28**, 161—164 (1956). Dptm. Health, Educat., Welfare, Cincinnati, Ohio (USA).

[2] Vgl. J. H. Jones: J. Assoc. off. agric. Chemist's **28**, 398 (1945); vgl. diese Z. **133**, 313 (1951).

[3] Moore, W. A., R. C. Kroner and C. C. Ruchhoft: Analyt. Chemistry **21**, 953 (1949); Moore, W. A., F. J. Ludzack and C. C. Ruchhoft: Analyt. Chemistry **23**, 1297 (1951); vgl. diese Z. **131**, 70 (1950); **141**, 287 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 164—167 (1956). Dept. of Health, Educ. and Welfare, Cincinnati, Ohio (USA).

oxydiert werden, dann setzt man Silbersulfat als Katalysator zu. Man soll die Probemenge so wählen, daß höchstens 50% des zugesetzten Kaliumdichromats verbraucht werden. K. Brodersen

Nach A. Wheatland und R. G. Smith[1] sollte *bei der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs* zur Verdünnung nur Wasser Verwendung finden, das nur kurze Zeit in mit Chromschwefelsäure gereinigten Gefäßen aufbewahrt wurde. Bei Verwendung von länger aufbewahrtem Verdünnungswasser oxydiert sich Ammoniak zu Nitrat, dadurch ergeben sich bei der Bestimmung falsche Werte. So konnten Verff. innerhalb 35 Tagen in mit $(NH_4)_2SO_4$ versetztem dest. Wasser einen Nitritgehalt von 0,200%, einen Nitratgehalt von 0,60% feststellen, während der Gehalt an Ammoniak von 0,75 auf 0,01% absank. Wahrscheinlich enthält das längere Zeit aufbewahrte Verdünnungswasser nitrifizierende Bakterien, welche die Nitrifikation des Ammoniaks bewirken. Doris Heiligmann

Um die radioaktive Verseuchung von z. B. Flußschlamm durch Absorption von radioaktiven Nukliden aus dem Wasser nachzuweisen, wurde bisher die gesamte Probe aufgeschlossen und aus der Lösung das gewünschte Nuklid isoliert[2]. Wenn die Mengen an radioaktiven Nukliden jedoch sehr klein sind, ist deren Abtrennung von den übrigen Ionen sehr schwierig. Aus diesem Grund entwickelte B. Kahn[3] eine Methode, welche durch einfaches Auswaschen die absorptiv gebundenen Nuklide zu gewinnen gestattet. Aus dem Waschwasser wird dann nach den üblichen Verfahren[4] das gewünschte Nuklid isoliert. Zur *Ausführung* werden 5 g der Probe mit 20 ml der Waschflüssigkeit verrührt, 3—4 min gekocht und die festen Teilchen davon abzentrifugiert. Diese Auslaugung wird zweimal wiederholt und dann aus den vereinigten Waschwässern, nach Zusatz von Trägern, das gewünschte Nuklid isoliert. Die besten Ergebnisse wurden mit folgenden Lösungen erzielt:

Nuklid	Waschlösung	Ausgewaschene Nuklidmenge in %	
		1. Waschung	Nach der 3. Waschung
^{137}Cs	9 m H_2SO_4	80,0 ± 0,6	98,8
^{90}Sr	1 m HNO_3	86,2 ± 1,1	99,5
^{90}Y	1 m HNO_3	83,0 ± 2,6	99,1
^{144}Ce	1 m HNO_3	84,7 ± 2,6	99,3
^{106}Ru	9 m H_2SO_4 + 0,5 g $KMnO_4$ (durch Destillation isoliert)	99,5 ± 0,1	
^{95}Zr	0,5 m $H_2C_2O_4$ + 1 m HCl	88,7 ± 1,0	99,7
^{95}Nb	0,5 m $H_2C_2O_4$ + 1 m HCl	87,2 ± 1,2	99,6

Das ^{106}Ru wurde aus der Waschflüssigkeit durch Destillation als RuO_4 gewonnen. H. Münzel

Die gasvolumetrische Wasserbestimmung in Salzhydraten nach A. G. Elicur[5] hat A. A. Sirotenko[6] zu einer *Mikromethode* ausgearbeitet. Man kann in Salzhydraten Kristallwassergehalte von nur einigen Prozenten auf 0,3% H_2O genau bestimmen. Die Bürette (*B*) (Abb. 1, S. 364) faßt 7 ml und ist in 0,02 ml Intervalle eingeteilt. Die

[1] Analyst **80**, 899—900 (1955). Water Pollution Res. Lab., Stevenage, Herts.
[2] Sax, N. J.: Atomic Energy Commission Rept. NYO-4604 (1954).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 216—218 (1956). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
[4] Kahn, B.: Atomic Energy Commission Rept. ORNL-1951 (1955).
[5] Biochimija (USSR) **16**, 81 (1951); vgl. diese Z. **135**, 309 (1952).
[6] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 917—920. Columbia Univ. New York (USA).

gleiche Einteilung trägt das danebenstehende Manometer (*A*). Das Reaktionsgefäß (*D*) faßt 30 ml. Es werden 0,5 g feingepulvertes Calciumhydrid und 5 ml hoch gereinigtes, wasserfreies Pyridin zusammen mit einem Magnetrührerstab in das Reaktionsgefäß gebracht und dieses fest mit dem Manometer verbunden. Man erhitzt unter Rühren das Reaktionsgefäß 15 min lang, bis sich in der Bürette, die mit Quecksilber gefüllt ist, keine Druckänderung mehr zeigt. Die Analysensubstanz war vorher im Gefäß (*F*) eingewogen und nach Einsetzen in *G* am Stopfen (*E*) aufgehängt worden. Durch Drehen des Stopfens (*E*) bringt man die Substanz mit der Reaktionsmischung in Berührung. Die sich entwickelnde Menge Wasserstoff wird unter Rühren und Erhitzen auf 100° C quantitativ in die Bürette gebracht. Wenn der Quecksilbermeniscus für 15 min konstant geblieben ist, beendet man die Bestimmung und liest wie üblich unter Druckausgleich durch Bewegung des Niveaugefäßes (*C*) das Volumen des entwickelten Wasserstoffs ab. 1 ml H_2 (0° C, 760 mm) ist 0,80376 mg Wasser äquivalent. K. Brodersen

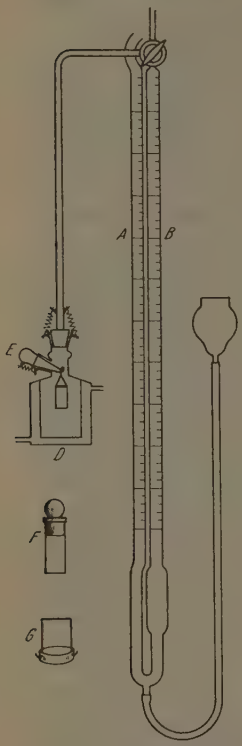


Abb. 1. Gerät zur gasvolumetrischen Wasserbestimmung nach Sirotenko

Zur Wasserbestimmung in Natriumhydroxyd beschreiben C. L. Dunning und Ch. D. Hildebrecht[1] eine Methode, die in 45 min den Wassergehalt auf 0,01% genau zu bestimmen gestattet. Man erhitzt die Probe in einem Nickelgefäß vom Durchmesser 7 cm und der Höhe 15 cm, in das bis zum Boden ein Einleitungsrohr ragt und welches am oberen Deckel einen Absaugstutzen trägt, auf 350° C und treibt mit einem Strom von trockenem Stickstoff die freigesetzte Feuchtigkeit in ein gewogenes U-Rohr, das mit wasserfreiem Magnesiumperchlorat gefüllt ist. K. Brodersen

Kleine Zinkmengen in Kupfersulfat werden nach J. W. Menary[2] nach folgender Vorschrift *polarographisch* bestimmt: 0,5 g der Kupfersulfat-Pentahydratprobe werden 5 min mit 10 ml 3,5 m Natronlauge gekocht. Nach dem Abkühlen werden 15 ml Ammoniakpufferlösung (1 m an Ammoniumchlorid und 5 m an Ammoniumhydroxyd) und 2 ml frische 0,5%ige Gelatinelösung zugefügt, es wird auf 50 ml aufgefüllt und in üblicher Weise gegen die Bodenanode polarographiert. Die Zn-Stufe liegt bei —1,3 V. 0,1% Zinkgehalt sind noch bestimmbar. Zink wird mit Natronlauge nur in vernachlässigbarer Menge mit dem Kupfer mitgefällt, wenn nicht mehr Kupfersulfat als angegeben eingewogen wird. K. Cruse

Über die Bestimmung einiger Elemente im Kalk für landwirtschaftliche Zwecke durch chemische Anreicherung und Spektralanalyse berichten P. Chichilo, A. W. Specht und C. W. Whittaker[3]. Die Methode umfaßt die Elemente Al, Co, Cu, Fe,

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1927—1929 (1955). Diamond Alkali Co., Painesville, Ohio (USA).

[2] Analyst (London) **80**, 908—909 (1955). African Explosives a. Chem. Industries Ltd., Northrand (Transvaal).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **38**, 903—912 (1955). Dptm. Agric. Beltsville. Md.

Mn, Mo, V und Zn. Nach Abtrennung von den Hauptelementen Calcium und Magnesium durch Fällung mit Oxin und Tannin in ammoniumacetatgepufferter Lösung bei p_H 5,9 und Entfernung des Siliciums mit Flußsäure wird der Rückstand in Salzsäure aufgenommen und der spektralanalytischen Bestimmung zugeführt. Diese Bestimmung erfolgt nach dem „Vergleichs-Standardverfahren" und dem „Internal-Standardverfahren". Die unteren Graphitelektroden werden zu diesem Zweck alle gleichmäßig mit Indiumchloridlösung — als innerem Standard — vorbehandelt. Für die Vergleichs-Standardverfahren stellt man für jedes Element auf doppeltlogarithmischem Papier Eichkurven — Schwärzungen gegen Konzentration — auf. Dazu wird eine Serie von Standardlösungen auf mehreren Platten aufgenommen und es werden die Mittelwerte der Schwärzungen ermittelt. Die Konzentrationen der zu bestimmenden Proben werden diesen Eichkurven entnommen. Für das Internal-Standardverfahren stellt man sich ebenfalls für jedes Element in bekannter Weise Eichkurven auf. Zur Bestimmung werden folgende Spektrallinien verwendet: Al 2652,5, Co 3453,5, Cu 3274,0, Fe 3286,8, Mn 2939,3, Mo 3132,6, V 3184,0, Zn 3345,0 und In 2932,6 Å. Die Standardlösungen durchlaufen den gleichen chemischen und spektrographischen Arbeitsgang. Für Aluminium, Eisen und Zink wird von den Verff. wegen der kleineren Standardabweichung die Vergleichsmethode, für die übrigen Elemente die Internal-Standardmethode empfohlen. Einzelheiten entnehme man dem Original. H. Specker

Zur Bestimmung des in Wasser auflösbaren Calciums in Gips wird nach W. A. C. Campen, L. J. H. Nijst und P. J. Neis[1] die Gipsprobe unter Zusatz von Saccharose in Lösung gebracht. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ löst sich und wird in der Lösung komplexometrisch bestimmt. In der Gipsprobe enthaltenes $CaCO_3$ bleibt ungelöst. — *Ausführung der Bestimmung.* 1,000 g des feingepulverten Analysenmaterials wird in einem 1 l-Meßkolben mit 10 g Saccharose versetzt, dann füllt man mit kohlensäurefreiem Wasser auf 1 l auf und läßt den Kolben 2 Std mechanisch rotieren. Man filtriert, pipettiert 200 ml in ein 300 ml fassendes Becherglas, gibt 4 ml 1 n Natronlauge und 0,4 g Murexidindicator (man mischt 0,25 g Murexid mit 25 g NaCl und 0,1 g Ascorbinsäure) hinzu und titriert unter magnetischer Rührung mit 0,05 m Komplexon III-lösung. Der Endpunkt wird photometrisch nach L. Shapiro und W. W. Brannock[2] erkannt; jedoch wurde ohne Verwendung eines Lichtfilters und ohne Tintenschreiber gearbeitet. Das Galvanometer besitzt bei 50 μA seinen maximalen Ausschlag. Vor Beginn der Zugabe der Maßlösung reguliert man die Lichtstärke so, daß das Galvanometer den vollen Ausschlag zeigt. Während der tropfenweisen Zugabe des Reagenses nimmt der Ausschlag langsam ab; der Endpunkt ist erreicht, wenn ein weiterer Tropfen Komplexonlösung den Galvanometerstand nicht mehr ändert. Der p_H-Wert der Lösung braucht nicht über 12,4 zu liegen, er muß nur während der Titration höher als 11,0 sein. Barbara Grüttner

Die Bestimmung von Fluor in Katalysatoren, die Aluminiumoxyd und Siliciumdioxyd enthalten, kann nach Ch.-Ch. Chu und J. L. Schafer[3] durchgeführt werden, wenn man Aluminium und Kieselsäure vor der Destillation nach Willard-Winter durch Fällung mit Zinksulfat bei p_H 11,5 entfernt. — *Ausführung.* Höchstens 2 g Substanz mit 5—25 mg Fluor werden mit dem 8—10fachen Gewicht Na_2O_2 1 Std bei 500—540° C geschmolzen, nach dem Abkühlen in 100 ml Wasser gelöst und 1 Std erwärmt, bis alles Na_2O_2 zerstört ist. Die auf 75 ml aufgefüllte Lösung wird je Gramm Einwaage langsam unter Rühren mit 20 ml $ZnSO_4$-Lösung

[1] Chem. Weekbl. **1955**, 945—947 [Holländisch].

[2] Analyt. Chemistry **27**, 725 (1955); vgl. diese Z. **149**, 444 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1429—1431 (1955). M. W. Kellogg Co., Jersey City, N. J.

(36 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$/100 ml Wasser) versetzt. Nach Zugabe von 1 ml Indicatorlösung (0,4 g 1,3,5-Trinitrobenzol + 0,4 g Alkaliblau/100 ml 95%igem Alkohol) stellt man p_H 11,5 durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure (1:3) bzw. 20%iger Natronlauge ein und digeriert die Niederschläge von Zn-Aluminat und -Silicat 1 Std auf dem Wasserbad. Dann wird filtriert und mit heißer 1%iger Na_2SO_4-Lösung gewaschen. Die vereinigten und auf dem Wasserbad eingeengten Filtrate werden mit 0,5 g Soda-Kalk-Glaspulver, genügend Ag_2SO_4-Lösung (für Cl^-) und 20 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit einer Geschwindigkeit von 2,5—5 ml/min der Wasserdampfdestillation unterworfen. Für 1—5 mg Fluor werden meist 200 ml, für 15—25 mg Fluor 500 ml Destillat benötigt. $H_2[SiF_6]$ wird dann in einem aliquoten Teil des Destillates (100 ml) nach Zugabe von 0,80 ml 0,05%iger Na-alizarinsulfonatlösung, 1%iger NaOH bis zur Rotfärbung, verdünnter Salzsäure (1:250) bis zur Entfärbung und 2 ml Pufferlösung mit 0,05 n Th $(NO_3)_4$-Lösung titriert. Zur Herstellung der Pufferlösung (p_H 3,0) werden 9,4 g Monochloressigsäure in 30 ml Wasser gelöst und auf 60 ml verdünnt. 38 ml davon werden mit 20%iger Natronlauge neutralisiert, mit dem Rest vermischt und auf 100 ml aufgefüllt. Im Eisschrank ist die Lösung einige Monate haltbar. Die für die Titration günstigste F-Konzentration beträgt 3,5—40 mg/100 ml. Bei weniger als 3,5 mg F/100 ml wird ein Zusatz einer bekannten Menge NaF empfohlen. Die Genauigkeit der Methode beträgt für 0,1% F $\pm$ 2,9%. Die durchschnittliche Abweichung bei Parallelbestimmungen beträgt 1,2%. HILDEGARD PLUSKAL

Photometrisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Vanadium in Elektrodenkohlen. Bei der Chloralkalielektrolyse wirken sich selbst geringe Gehalte des Elektrolyten oder der Elektrodenkohlen an Vanadium störend aus, so daß ihre quantitative Bestimmung wünschenswert erscheint. Die Mehrzahl der hierzu vorgeschlagenen Verfahren erfordert entweder langwierige Vorbereitungsarbeiten oder läßt wegen der möglichen Verflüchtigung von Vanadium nur ungenaue Ergebnisse erwarten. Diesen Schwierigkeiten begegnet die von K. SUGAWARA, M. TANAKA und A. KOZAWA[1] empfohlene Aufbereitungsmethode, die im Zusammenhang mit der photometrischen Bestimmung des Vanadiums als Vanadatowolframatophosphorsäure anzuwenden ist. Dabei wird die Kohleprobe bei 650—750° C im Gemisch mit Natriumcarbonat verascht. Das Natriumcarbonat wirkt beschleunigend, verhindert die Verflüchtigung von Vanadium und überführt es zugleich in eine lösliche Form. Aus der schwefelsauren Lösung der veraschten Probe wird das Vanadium mit Ammoniak gefällt, wobei vorher zugesetzte Eisen(III)-Ionen als Sammler dienen. — *Arbeitsvorschrift.* Eine fein gepulverte und gesiebte (100 mesh-Sieb) Probe von 0,5 —1 g wird während einiger Minuten mit 2 g Natriumcarbonat in einem Achatmörser verrieben und bei 650—750° C im elektrischen Ofen verascht (Dauer etwa 20 min). Der Rückstand wird in Schwefelsäure gelöst und 5 min gekocht, dann mit 5,0 mg Eisen(III) und 50 ml Wasser versetzt. Man neutralisiert unter dauerndem Rühren die Lösung weitgehend mit 3 n Natronlauge, zuletzt mit einigen Tropfen 3 n Ammoniak gegen Bromkresolpurpur oder p-Nitrophenol. Der Niederschlag wird abfiltriert und in 20 ml heißer Phosphorsäure (1 : 3) gelöst. Zur Lösung gibt man 1 ml 0,5 m Natriumwolframatlösung, kocht 5 min lang, verdünnt nach Abkühlung in einem 25 ml-Meßkolben bis zur Marke und photometriert bei 410 mμ. Vanadingehalte unter 30 μg bestimmt man durch visuelle Colorimetrie. Das beschriebene Verfahren wird durch größere Mengen Eisen oder Mangan gestört. Man fällt sie aus der sauren, mit 1 ml Perhydrol versetzten Lösung der Asche mit überschüssiger Natronlauge und verfährt mit dem Filtrat nach der oben angegebenen Vorschrift. H. SPECKER

[1] Bull. chem. Soc. Japan 28, 492—494 (1955). Univ. Nagoya (Japan).

Die Siliciumbestimmung in Fluorosilicaten kann man nach den üblichen gravimetrischen Methoden ohne Abtrennung des Fluors vornehmen, wenn man vor dem Eindampfen mit Salzsäure Aluminium(III) zusetzt, berichtet H. R. Shell[1]. Der Fluorgehalt soll 10% nicht übersteigen. Nach Zufügen von 0,5—1 g Aluminiumchloridhexahydrat tritt beim Eindampfen mit Salzsäure kein Kieselsäureverlust ein. Die Kieselsäurewerte sind ebenso genau wie in Abwesenheit von Fluor. Zur Fluorbestimmung destilliert man in einer besonderen Probe aus perchlorsaurer Lösung und beseitigt die Störung durch Aluminium durch Zugabe von etwas Phosphorsäure[2]. K. Brodersen

Zur Bestimmung von freiem Chlorwasserstoff in Titantetrachlorid mißt T. R. Ingraham[3] den Dampfdruck bei der Temperatur der festen Kohlensäure. — *Ausführung.* Die Apparatur, bestehend aus einem Kölbchen für die Probe, Manometer und einem Gasraum von etwa 250 ml, wird evakuiert und mit Helium gefüllt. Dann pipettiert man 25 ml $TiCl_4$ ein, kühlt mit flüssiger Luft und evakuiert wieder. Anschließend entfernt man das Kältebad und kühlt, wenn die gesamte Substanz geschmolzen ist, mit Kohlensäureschnee in CCl_4—$CHCl_3$. Der $TiCl_4$-Dampfdruck ist bei dieser Temperatur praktisch gleich Null und man mißt nur den Dampfdruck des Chlorwasserstoffs. Aus dem gemessenen Druck und dem Volumen der Apparatur kann dann der absolute Gehalt an Chlorwasserstoff errechnet werden. G. Denk

Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis und zur Unterscheidung von Hyposulfit (Dithionit) und Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit) wird von F. Feigl und C. Costa Neto[4] beschrieben. Rongalit entwickelt, im Gegensatz zum Natriumdithionit, beim trocknen Erhitzen Schwefelwasserstoff. $2\ CH_2OHOSONa \rightarrow 2\ CH_2O + Na_2SO_4 + H_2S$. Die feste Probe wird in einem Mikroreagensglas, welches mit einem angefeuchteten Bleiacetatpapier verschlossen ist, auf 200—250° C erhitzt. Bei Anwesenheit von Rongalit färbt sich das Papier nach 1—2 min braun oder schwarz. Etwa 0,1—1 mg können noch erfaßt werden. — Dithionit wird durch Eindampfen mit Formaldehydlösung in Rongalit übergeführt, der wieder durch die Entwicklung von H_2S bei der thermischen Zersetzung identifiziert wird. — Sulfid, Sulfit, Thiosulfat stören die Nachweise nicht. G. Denk

Die Analyse von Eisenbeizlösungen mit Hilfe von *Ionenaustauschern* beschreiben S. Fisher und R. Kunin[5]. Bei den Beizlösungen handelt es sich um 1—2 m schwefelsaure Lösungen, die im Liter bis zu 30 g Eisen(II) enthalten und deren Eisen- sowie Säuregehalt bestimmt werden soll. Da der hohe Eisengehalt die Feststellung des Endpunktes bei der Titration der Säure stört, geben die Verff. die Lösung durch einen Kationenaustauscher (wobei Fe^{2+}- gegen H^+-Ionen ausgetauscht werden) und titrieren anschließend die Gesamtsäure. Von dem gefundenen Wert ziehen sie den auf H^+-Ion umgerechneten Eisengehalt (nach üblichen Methoden in gesonderter Probe bestimmt) ab und erhalten damit den Gehalt der Untersuchungslösung an freier Säure. Als Austauscher wird Amberlite IR-120 (H-Form)

[1] Analyt. Chemistry **27**, 2006—2007 (1955). Bur. of Mines, Norris, Tenn. (USA).

[2] Shell, H. R., and R. L. Craig: Analyt. Chemistry **26**, 996 (1954); vgl. diese Z. **144**, 395 (1955). — F. S. Grimaldi, B. Ingram and F. Cuttita: Analyt. Chemistry **27**, 918 (1955); vgl. diese Z. **151**, 48 (1956).

[3] Canad. J. Chem. **33**, 1731—1733 (1955). Division of Mineral Dressing a. Process Metallurgy, Mines Branch, Ottawa (Canada).

[4] Chemist-Analyst **44**, 91—94 (1955). Ministry Agricult., Rio de Janeiro (Bras).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 1649—1650 (1955). Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa. (USA).

in einem Volumen von 25 ml verwendet. Die Durchlaufgeschwindigkeit muß kleiner als 5 ml/min sein. Ausgewaschen wird die Säule mit 50 ml Wasser. Das saure Eluat wird gegen Phenolphthalein als Indicator titriert. Das beschriebene Verfahren ist zur Durchführung von Routinebestimmungen geeignet; seine Genauigkeit kann erhöht werden, wenn man die Durchlaufgeschwindigkeit herabsetzt, kleinere Korngrößen des Austauschers verwendet (gewöhnlich wurden solche von 20—50 mesh benutzt) und/oder das Waschwasservolumen vergrößert. K. Brodersen

Über die Bestimmung von Verunreinigungen in Fetten und Ölen berichtet A. A. Rodeghier[1]. Verf. gibt eine Zusammenstellung der zahlreichen Methoden zur Bestimmung von Wasser, unlöslicher Substanz, Unverseifbarem, Spurenelementen, ferner von Seife in raffiniertem Öl. Die vielen Einzelheiten mögen im Original eingesehen werden. Zur Bestimmung des Unverseifbaren wird bei einem hohen Gehalt an Unverseifbarem eine modifizierte Methode nach Kerr-Sorber empfohlen, bei der nach Verseifen der Substanz mit Äther extrahiert wird. Hierzu beschreiben C. R. Buerki und K. E. Holt[2] eine Apparatur. Spurenelemente werden colorimetrisch oder im Spektrophotometer bestimmt. Zur Bestimmung der Seife in raffiniertem Öl wird mit Alkohol extrahiert, der Extrakt vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand verascht. Die Asche wird in Wasser gelöst und mit 0,02 n Salzsäure gegen Methylorange titriert. Oder man extrahiert mit Salzsäure (1 : 1), dampft ein und bestimmt im Rückstand die restlichen Cl-Ionen durch Titration mit 0,01 n Silbernitrat. Eine andere Methode beruht auf dem Vergleich gegen Standardseifenlösung. Doris Heiligmann

Analyse von Lipoiden durch Gegenstromverteilung. H. J. Dutton[3] behandelt die Vorteile der Gegenstromverteilung, das wesentliche über die Theorie des Verfahrens und dessen Anwendung in der Biochemie (besonders in der Chemie der Lipoide). Die dafür erforderlichen Apparate werden kurz beschrieben. Im zweiten Teil der Arbeit wird das Verhalten verschiedener Lipoide während der Gegenstromverteilung besprochen. Dabei wird auch auf die Schwierigkeiten bei der Trennung von Phospholipoiden hingewiesen. An Hand von 2 graphischen Darstellungen wird die *Untersuchung von Sojabohnenphosphatiden* nach vorangegangener Aufteilung in eine alkohollösliche und -unlösliche Fraktion dargestellt. Es wird gefunden, daß die Hauptbestandteile der alkoholunlöslichen Fraktion nicht aus Kephalin, sondern aus Inosit-Phospholipoiden bestehen. 2 Phospholipoide können dabei unterschieden werden, ein in Hexan lösliches und ein in 90%igem Methanol lösliches. Intermolekulare Assoziationen stören die Aufteilung erheblich. An Hand weiterer graphischer Darstellungen wird gezeigt, daß mit der Gegenstromverteilung *Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure* sowie *Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure* getrennt werden können. Auch die Trennung der *Methylester* verschiedener Fettsäuren ist möglich. Für eine Anzahl höhermolekularer Fettsäuren sind die Verteilungskoeffizienten der Methylester angegeben. Die Anwendung der Gegenstromverteilung auf die Untersuchung der Oxydationsprodukte des Methyllinolats wird angeführt. Im letzten Abschnitt des zweiten Teiles wird hervorgehoben, daß mit Erfolg das Verfahren zur Isolierung von Triglyceriden angewandt werden kann, wie am Beispiel des Leinsamenöles erklärt wird, aus dem sich reines *Trilinolenin* und *Linoleodilinolenin* quantitativ abtrennen lassen. Diese Triglyceride unterscheiden sich nur durch eine Doppelbindung. H. Kathen

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 578—581 (1955). Durkee Famous Foods, Chicago, Ill. (USA).

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 335 (1954).

[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 652—659 (1955). Dptm. Agricult., Peoria, Ill. (USA).

Über die Methoden zur Bestimmung der Triglyceridzusammensetzung von Fetten gibt R.W. RIEMENSCHNEIDER[1] einen Überblick. Die erste Methode zur Bestimmung der dreifach gesättigten Triglyceride (GS_3) stammt von T. P. HILDITCH und C. H. LEA[2]. Dabei werden die verschiedenen Typen der ein, zwei oder drei ungesättigte Fettsäuren enthaltenden Triglyceride (GS_2U, GSU_2 und GU_3) durch $KMnO_4$-Oxydation in die entsprechenden Azelaoglyceride (GS_2A, GSA_2 und GA_3) übergeführt, während GS_3 unangegriffen bleibt. Die Azelaoglyceride werden durch Behandlung mit wäßrigem Alkali abgetrennt. Die Methode ist mühsam und zeitraubend. — Bei Vorliegen verschiedener Fettsäuren errechnet sich eine Zahl von $^1/_2$ ($n^3 + n^2$) an verschiedenen chemisch unterscheidbaren Triglyceriden. Man muß also bei 4 verschiedenen Fettsäuren schon mit mindestens 40 verschiedenen Triglyceriden rechnen. Deren Einzelerfassung ist bis heute ein ungelöstes Problem. Dagegen sind für die Erfassung der bereits genannten 4 wichtigsten Typen GS_3, GS_2U, GSU_2 und GU_3 mehrere Methoden entwickelt worden. Durch fraktionierte Kristallisation des Fettes in Aceton bei verschiedenen Temperaturen lassen sich Fraktionen gewinnen (T. P. HILDITCH und L. MADDISON[3]), in denen die gesättigten und ungesättigten Fettsäuren nach den bekannten Methoden bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Werte wird dann daraus der molare Anteil der 4 Gruppen von Triglyceriden errechnet. F. E. LUDDY, G. R. FERTSCH und R. W. RIEMENSCHNEIDER[4] haben eine etwas einfachere Methode angegeben, bei welcher die ungesättigten Fettsäuren durch Spektrophotometrie und Jodzahl bestimmt und die gesättigten Fettsäuren aus der Differenz errechnet werden. Die Oxydationsmethode ist von A. R. S. KARTHA[5] zur Bestimmung der 4 Typen herangezogen worden. Er nimmt die Oxydation in Gegenwart von Essigsäure und eine Trennung der bei der Oxydation entstehenden Azelaoderivate mit Hilfe von Magnesiumsulfatlösung vor. GA_3 und ein Teil von GSA_2 gehen als Mg-Salze in Lösung. Aus dem dabei verbleibenden Rückstand (GS_3, GS_2A und den restlichen Teil von GSA_2 enthaltend) werden die Fettsäuren gewonnen und die ungesättigten Fettsäuren bestimmt. Aus der Neutralisationszahl und der auf andere Weise (Kristallisation) bestimmten Menge an GS_3 läßt sich die Gesamtmenge an GS_2A sowie die vorhandene Menge an GSA_2 berechnen. In der löslichen Fraktion der Mg-Salze wird auf ähnliche Weise der restliche Anteil an GSA_2 bestimmt. Damit sind dann die Gesamtmengen an GS_3, GS_2A und GSA_2 bekannt, aus denen sich die äquivalenten Beträge an GS_2U und GSU_2 errechnen lassen. GU_3 wird aus der Differenz erhalten. — Verf. betont, daß sowohl die Kristallisations- als auch die Oxydationsmethode einige Fehlermöglichkeiten einschließen. Die Kristallisationsmethode beruht auf der Annahme, daß jede der durch fraktionierte Kristallisation gewonnene Fraktion nur zwei benachbarte Typen von Triglyceriden enthält. Es kann aber sehr gut sein, daß z. B. die Fraktion, in der nur GU_3 und GSU_2 angenommen werden, auch noch GS_2U aufweist. Die Anwendung der Oxydationsmethode basiert auf den Voraussetzungen, daß keine ungesättigten Fettsäuren mit einer Doppelbindung vorliegen, die sich näher am Carboxyl als bei der Ölsäure befindet, daß keine Hydrolyse während der Oxydation und der nachfolgenden Behandlung eintritt, daß GSA_2 vollständig als Mg-Salz gefällt wird und der Rückstand kein GA_3 mehr enthält. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Gegenstromverteilung auch einmal eine quantitative Trennung der einzelnen Glyceridtypen möglich macht. Der Bericht enthält neben einigen Tabellen, in denen die nach den Kristallisations-

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 678—684 (1955). Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA).

[2] J. chem. Soc. (London) **1927**, 3106.

[3] J. Soc. chem. Ind. **59**, 162 T (1940).

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 266 (1954).

[5] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 280, 326 (1953).

und nach der Oxydationsmethode erhaltenen Anteile der Glyceridtypen verschiedener Fette einander gegenübergestellt sind, noch einen Überblick über die Vorstellungen von den Gesetzmäßigkeiten, denen die Verteilung der Triglyceride in den natürlichen Fetten folgt. L. Acker

Über die Bestimmung von freien Hydroxylgruppen in fetthaltigem Material gibt E. Handschumaker[1] eine Übersicht. Nach der Beschreibung der diesbezüglichen älteren und langwierigen Methoden von André[2] und L. W. Cook[3], West, Hoaglund und Curtis[4] wird über die Verwendung von Perjodsäure (statt Perjodsäure kann auch das Kaliumsalz verwendet werden, soweit seine geringe Löslichkeit nicht stört) berichtet, die es gestattet, auf einfachere Art und Weise freie OH-Gruppen des Glycerins zu erfassen. Werden Monoglycerinester mit Perjodsäure oxydiert, so bildet sich keine Ameisensäure im Gegensatz zur Oxydation von freiem Glycerin, das bekanntlich bei der Spaltung mit HJO_4 zwei Moleküle Formaldehyd und ein Molekül Ameisensäure gibt. Andererseits reagiert HJO_4 schon in neutraler Lösung mit Glycerin, während die Spaltung von Monoglyceriden nur in stark saurem Medium möglich ist. Polymerisierte Glycerine verhalten sich ebenso wie die Monoglycerinester; bei der Spaltung bildet sich keine Ameisensäure. Troy und Bell[5] haben auf Grund dieser Eigenschaften der HJO_4 eine Methode ausgearbeitet, um Monoglycerinester-Konzentrate des Handels vollständig zu analysieren. Nach der Bestimmung des freien Glycerins und der Monoglycerinester wird die Lösung verseift, um das Gesamtglycerin zu bekommen.

$$\text{Prozent gebundenes Glycerin} = 100 - \frac{(\%\ \text{Monoester} + \%\ \text{Diester})}{\text{Mol.-Gew. Triester}} \times 92{,}09 + \frac{\%\ \text{Diester}}{\text{Mol.-Gew. Diester}} \times 92{,}09 + \frac{\%\ \text{Monoester}}{\text{Mol.-Gew. Monoester}} \times 92{,}09 .$$

Wenn das freie Glycerin und Monoglycerinester nach obiger Gleichung in Rechnung gesetzt werden, kann sich das restliche Glycerin bei einem gegebenen Mol.-Gew. der Fettsäure nur in einer Weise auf Di- und Triglycerinester verteilen. In dieser Gleichung ist die einzige Unbekannte der Gehalt an Diester, der sich danach leicht errechnen läßt. Um zu der Konzentration der Triester zu kommen, zieht man die Summe der vorher bestimmten Bestandteile von 100% ab. — Eine genaue Arbeitsanweisung wird nicht gegeben. H. Meyer, Stuttgart

Die Probenahme auf dem Gebiet der Öle und Fette sowie der zugehörigen pflanzlichen Rohstoffe behandelt L. R. Brown[6] in einer Übersicht, in welcher er an Hand von Beispielen auf die großen Fehler hinweist, die durch unrichtige Probenahme entstehen können. Verf. hält es für wünschenswert, daß die wichtige Operation der Probenahme besser qualifizierten und mehr interessierten Personen übertragen und daß auch auf die Bereitstellung guter Spezialausrüstung geachtet werde. A. Kurtenacker

Um in sauren Ölen Schwefelsäure und Sulfosäuren zu bestimmen, fällen L. J. Cali und J. W. Loveland[7] in Chloroformlösung mit Anilin, lösen das Anilinsulfat

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 675—677 (1955). Spencer Kellogg & Sons Inc., Buffallo, N. Y. (USA).

[2] C. R. Acad. Sci., **172**, 984 (1921).

[3] J. Amer. chem. Soc. **44**, 392 (1922).

[4] J. biol. Chemistry **104**, 627 (1934).

[5] Proc. Scientific Sec. T. G. A. Nr. 5, 17. Mai 1946.

[6] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 575—578 (1955). Staley Manufacturing Co., Decatur, Ill. (USA).

[7] Analyt. Chemistry **28**, 224—227 (1956). Sun Oil Co., Marcus Hook, Pa. (USA).

in heißem Wasser und titrieren die Schwefelsäure mit Natronlauge. Im Filtrat werden die Sulfosäuren mit alkoholischer Kalilauge potentiometrisch ermittelt. Die Methode liefert gute Werte bei Ölen mit 0,01—0,25% Schwefelsäure und 3—8% Sulfosäuren. Schwefeldioyd stört die Bestimmung nicht. — *Ausführung.* 10 g der Probe (bei einem Gehalt an $H_2SO_4 < 0{,}1\%$ 20 g) versetzt man mit 15 ml Chloroform und 0,4 ml Wasser, rührt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, und fällt unter weiterem Rühren mit 50 ml einer 10%igen Lösung von Anilin in Chloroform. Nach dem Abkühlen filtriert man durch eine Glasfritte und wäscht mit mindestens 100 ml Chloroform. Das Filtrat stellt man für die Bestimmung der Sulfosäuren zurück, wäscht dann den Rückstand noch mit 2—3 ml Aceton, saugt ihn trocken und löst ihn mit heißem Wasser. Die Lösung wird mit 0,05 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. — Das Filtrat, welches die Sulfosäure enthält, engt man auf dem Wasserbad auf etwa 20 ml ein, bringt es in ein 250 ml-Becherglas, spült mit so viel eines Gemisches aus gleichen Teilen Wasser und Isopropylalkohol nach, daß das Volumen etwa 150 ml beträgt und titriert mit alkoholischer 0,2 n Kalilauge potentiometrisch unter Verwendung einer Glas- und einer Kalomelelektrode. G. Denk

Paraffin in Wachsgemischen kann man nach W. Hessler[1] auf einfache Weise dadurch nachweisen, daß man das Material mit einer gesättigten wäßrigen Harnstofflösung zusammenbringt, wobei das Paraffin unter Bildung starker Ausblühungen quillt. Hierzu taucht man entweder ein quaderförmiges Substanzstück zwei Tage lang bei 50° C in eine gesättigte Harnstofflösung, oder man läßt auf einem Wachsscheibchen einen Tropfen dieser Lösung eintrocknen. Etwa auskristallisierten Harnstoff löst man am Ende mit Wasser fort. Bei weichem Wachs (z. B. Bienenwachs) kann man noch einen Verschnitt mit 1—2% Paraffin deutlich erkennen. Mit zunehmender Härte nimmt die Nachweisbarkeit ab, so daß sie bei Carnauba- oder Hartmontanwachs nur noch etwa 5% beträgt. F. Neumann

Die Frage, ob das lichtelektrische Verfahren zur Bestimmung gefärbter Verunreinigungen auf Glycerin anwendbar ist, wurde von H. Weiss[2] untersucht. Bei lichtelektrischen Reinheitsuntersuchungen farbloser Flüssigkeiten wird die Lichtdurchlässigkeit dieser Flüssigkeiten mit der von reinem Wasser verglichen. Die Anwendung auf Glycerin erbrachte nun folgendes: 1. Sehr reines Glycerin zeigt gegenüber Wasser in den einzelnen Spektralbereichen folgende Abweichungen: rot —35%, rot-orange 0%, gelb +7%, grün +200%, blau —200%. In dicken Schichten besitzt Glycerin daher eine gelblich-grüne Farbe. Beim Vergleich von sehr reinem Glycerin und ausgesprochen gelblich gefärbtem Glycerin (beide mit 14% Wassergehalt) zeigte sich, daß das unreine Glycerin lichtdurchlässiger ist als das reine. 2. Die Lichtdurchlässigkeit von reinem Glycerin ist vom Wassergehalt abhängig. Bei Verwendung von blauem Licht nimmt die Lichtdurchlässigkeit bis zu 16,4% Wasser = 1 Mol H_2O/1 Mol Glycerin stark zu, fällt dann bis zu einem Wassergehalt von 28% = 2 H_2O/1 Mol Glycerin steil ab und bleibt bei höheren Wassergehalten konstant. Derart verdünntes reines Glycerin ist lichtdurchlässiger als ebenso verdünntes unreines, und man kann in ihm für das Auge nicht mehr nachweisbare Spuren von Verunreinigungen lichtelektrisch nachweisen. Das anormale Verhalten von konz. Glycerin wird durch chemische Reaktion zwischen Wasser und Glycerin erklärt. H. Pluskal

Die Analyse von Einbrennlacken — vor dem Gebrauch — umfaßt im allgemeinen die quantitative Bestimmung der Pigmente, des Lösungsmittels und des

[1] Fette u. Seifen **58**, 1—3 (1956). Werner & Mertz A.G., Mainz.

[2] Chemiker-Ztg. **1956**, 129—130. Berlin-Charlottenburg.

Lackkörpers. Diese Analyse bereitet keine besonderen Schwierigkeiten auch bei Lackkörpern aus Zweistoffgemischen von Alkydharz und Formaldehydharz (N_2-Bestimmung des Formaldehydharzes, UV-spektrometrische Bestimmung des Phthalsäurerestes im Alkydharz). Jedoch ist bislang kein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Dreistoffgemischen aus Alkyd (I), Harnstoff-Formaldehyd (II) und Melamin-Formaldehydharz (III) bekannt, da die Stickstoffgehalte der beiden letzteren sich nicht genügend unterscheiden. C. D. Miller und O. D. Shreve[1] beschreiben nun die UR-spektroskopische Analyse von Gemischen von I, II und III und zeigen die Leistungsfähigkeit ($\pm$ 2% abs.) der Methode an der Bestimmung synthetischer Mischungen. Es wird das Extinktionsverhältnis zwischen je zwei Absorptionsbanden bestimmt und daraus — unter Ergänzung zu 100% — die Konzentration errechnet. Das Beersche Gesetz ist weitgehend erfüllt. (I: 5,8 μ, Carbonylbande aus Phthalatester + Weichmacher, rel. Ext.: 3,65; II: 6,1 μ, Amidbande, rel. Ext.: 3,13; III: 12,25 μ, Triazinring, rel. Ext.: 1,00.) Die Bestimmung erfolgt in folgender Weise: Die Lösung des Harzes oder der vom Pigment durch Zentrifugieren getrennte Lackträger wird auf eine NaCl-Platte aufgetropft und im Vakuum (1 mm) 1 Std bei 60° C getrocknet. Dann wird das UR-Spektrum vom 2—15 μ aufgenommen und auf überzählige Banden geprüft. Die Bestimmung der Extinktion der Analysenbanden erfolgt nach dem Grundlinienverfahren in einer Aufnahme mit geeigneter Schichtdicke. Die Endformel zur Berechnung der Konzentrationen ist angegeben. 3 UR-Spektren der reinen Harzkomponenten (2—15 μ) sind im Original abgebildet. H. Specker

Zur Bestimmung von Phthalatestern in Sprengstoffen empfiehlt J. Grodzinski[2] ein neues Verfahren, das auf der Reduktion der Nitroester und aromatischen Nitroverbindungen mit Titan(III)-lösung, der darauffolgenden Extraktion der Phthalatester mit Petroläther und der schließlichen volumetrischen Bestimmung der Ester beruht. Das Verfahren wurde an Dimethyl-, Diäthyl-, Dibutyl-, Diamyl- und Diphenylphthalat in Gegenwart von Nitroglycerin, Dinitrotoluol, Diphenylamin, Äthylcentralit und Äthylacetat geprüft. Die Bestimmungen in rauchschwachem Pulver sind mit einer Genauigkeit von 0,02—0,03% durchzuführen. — *Ausführung. Quantitative Bestimmung der Phthalatester.* 2 g des gemahlenen Sprengstoffes werden mit 20 ml 84%iger Essigsäure am Rückflußkühler 20 min lang auf 100° C erhitzt. Danach wird filtriert, der Rückstand erneut mit 20 ml 84%iger Essigsäure extrahiert, filtriert und mit insgesamt 30 ml Essigsäure ausgewaschen. In die vereinigten Filtrate leitet man zum Vertreiben der Luft Kohlendioxyd ein und fügt so viel 20%ige $TiCl_3$-Lösung hinzu (für je 100—125 mg Nitroglycerin oder 75 bis 100 mg Dinitrotoluol, die in der Lösung enthalten sind, etwa 10 ml $TiCl_3$-Lösung), daß die Lösung im Verlauf der anschließenden Extraktion intensiv violett bleibt. Nacheinander wird nun die Lösung 5 min lang auf 60° C und 5 min lang auf 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 30 ml Petroläther (Siedep. 60 –70° C) und 20—50 ml dest. Wasser hinzugefügt und 5 min lang kräftig geschüttelt. Anschließend wird der Kolbeninhalt in den 200 ml fassenden Kolben des Extraktionsapparates (Abb. 1) übergeführt. Man verdünnt mit 30—50 ml Wasser, verwendet zum Nachspülen 3—4 ml 84%ige Essigsäure, danach 50 ml Petroläther und erhitzt nach Aufsetzen des Rückflußkühlers so, daß 4—5 Tr./sec die wäßrige Lösung passieren. Um eine Kondensation der Ätherdämpfe am Mantel des Extraktionsapparates zu verhindern, muß der obere Teil des Mantels mit einer dicken Schicht

[1] Analyt. Chemistry **28**, 200—201 (1956). E. I. du Pont de Nemours u. Co., Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1765—1767 (1955). Zentrales Lab. der israelischen Militärindustrie, Verteidigungsministerium (Israel).

Glaswolle isoliert werden. Die Extraktion wird 8 Std lang durchgeführt. Man verdampft dann den Petroläther und neutralisiert sehr sorgfältig in der auf 0—5° C gekühlten Lösung mit 0,2 n alkoholischer KOH-Lösung und gegen Phenolphthalein als Indicator. Man fügt nun 20 ml 0,2 n alkoholische KOH-Lösung zu und erhitzt am Rückflußkühler 45 min lang auf 100° C. Nach Verseifen der Phthalatester wird der Überschuß der Lauge mit eingestellter 0,1 n HCl-Lösung titriert. Ein Blindversuch wird mit 20 ml alkoholischer Kalilauge durchgeführt. — *Qualitative Identifizierung von Phthalatestern in Sprengstoffen.* Wie bereits beschrieben wird der Sprengstoff mit Essigsäure extrahiert, danach erfolgt die Reduktion des Nitroglycerins oder des Dinitrotoluols. In einem Scheidetrichter wird die Lösung mit 30 ml konz. Salzsäure und 40 ml Tetrachlorkohlenstoff kräftig geschüttelt, die Tetrachlorkohlenstoffschicht wird in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen. Je nach Art des Stabilisators wird das Verfahren weitergeführt. Bei Gegenwart von Diphenylamin wird die Tetrachlorkohlenstofflösung 2—3mal mit 10 ml eines Essigsäure-Salzsäure-Gemisches ausgewaschen. (Das Gemisch besteht aus 50% konz. Salzsäure und 50% Eisessig.) Ein mit schwefelsaurer $K_2Cr_2O_7$-Lösung getränkter Filtrierpapierstreifen darf nicht mehr blau werden. Dann wird erst mit 10 ml 0,5%iger Sodalösung, danach 2mal mit je 10 ml Wasser gespült. Nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffes verbleibt der Phthalatester als Rückstand. Ist Äthylcentralit als Stabilisator vorhanden, so müssen folgende zusätzliche Operationen durchgeführt werden. Zum Rückstand werden 25 ml einer auf 5 bis 10° C abgekühlten $K_2Cr_2O_7$-Lösung (5 g Kaliumdichromat werden in 370 ml dest. Wasser gelöst und mit 350 ml konz. Schwefelsäure versetzt) hinzugefügt und die Lösung in einen Scheidetrichter übergeführt. Mit 50 ml Petroläther wird nachgespült, kräftig geschüttelt und die Petrolätherschicht abgetrennt. Sie wird 2 bis 3mal mit auf 5—10° C abgekühlter $K_2Cr_2O_7$-Lösung gewaschen. Mit dest. Wasser wird nachgewaschen und nach Verdampfen des Petroläthers erhält man den Phthalatester als Rückstand. Die isolierten Ester können nun durch ihre Brechungsindices oder Verseifungszahlen identifiziert werden. K. MACHNER

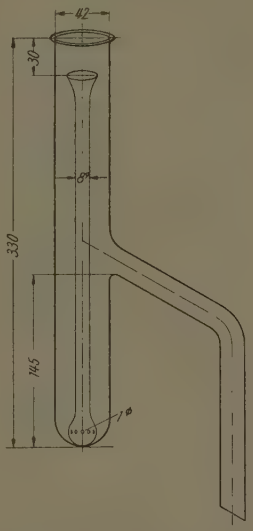


Abb. 1
Extraktionsapparatur nach GRODZINSKI

Eine papierchromatographische Untersuchung des Farbstoffes Rose bengale führten O. A. VALENCIANO und A. IBARRA[1] im Rahmen einer Untersuchung der durch das Nahrungsmittelgesetz zugelassenen Farbstoffe durch. Die Verff. stellen fest, daß im allgemeinen die Papiere Whatman Nr. 1 und Sch. & Sch. Nr. 595 gleichermaßen anzuwenden sind. Von den zur Entwicklung des Chromatogramms geprüften Lösungsmitteln Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol und Pentanol erwiesen sich nur Methanol und Äthanol als brauchbar. Bemerkenswert ist, daß mit Whatman Nr. 1 stets zwei Flecken verschiedener Farbe

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **20**, 145—155 (1955). Univ. Ciudad Eva Peron.

und verschiedener Intensität auftraten, während mit dem Papier Sch. & Sch. 595 diese Erscheinung nicht beobachtet wurde. Die Versuchsergebnisse sind in umfangreichen Tabellen und mehreren Abbildungen veranschaulicht. I. Pfitzer

Zur mikrochemischen Bestimmung von Äpfelsäure in pflanzlichem Material beschreibt I. Reifer[1] eine Abänderung des Verfahrens von G. W. Pucher, H. B. Vickery und A. J. Wakeman[2]. Die aus dem Untersuchungsmaterial mittels Äther extrahierte Äpfelsäure wird durch Brom und Permanganat zu Dibromacetaldehyd oxydiert und dieser mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Bildung eines Osazons zur Reaktion gebracht. Das Osazon wird mit Benzol ausgeschüttelt und in der organischen Lösung photometrisch bestimmt. Störungen durch Brenztraubensäure, Citronensäure und Weinsäure werden ausgeschaltet, indem man eine Blindprobe mit dem Analysenmaterial ausführt, bei welcher mit Permanganat ohne Bromidzusatz oxydiert wird. Äpfelsaure bildet unter diesen Umständen kein Osazon. — *Ausführung.* Zu 5 ml einer Lösung, die etwa 0,5—16 μg Äpfelsäure enthält, gibt man 0,5 ml 1,2%ige Kaliumbromidlösung, 0,5 ml 0,6%ige Kaliumpermanganatlösung und 1 ml verd. Schwefelsäure (1:1). Das Reaktionsgemisch läßt man 15 min bei 20° C stehen. Nach dem Abkühlen in Eiswasser fügt man zur Zerstörung des Oxydationsmittels vorsichtig einige Tropfen einer 5%igen Natriumsulfitlösung hinzu, versetzt dann mit 1 ml einer 0,05%igen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung und erhitzt das Reaktionsgemisch 15 min lang in siedendem Wasser. Danach überführt man die bis auf ein Volumen von 20 ml verdünnte Lösung in einen Schütteltrichter, schüttelt mit 3 ml Benzol aus und wäscht die organische Phase 2 mal mit 2 ml verd. Schwefelsäure (1:1) und schließlich 3 mal mit 5 ml dest. Wasser. Nachdem man das Wasser abgetrennt und etwa 0,5 g wasserfreies Natriumcarbonat hinzugefügt hat, versetzt man mit 3 ml 1%iger äthylalkoholischer Natronlauge, schüttelt und filtriert in eine Küvette. Der Gehalt an Äpfelsäure wird photometrisch bestimmt. Bei der Leerwertbestimmung, die man mit 5 ml der Analysenprobe in der beschriebenen Weise durchführt, fügt man nach Elimination des Permanganats durch Natriumsulfit Schwefelsäure hinzu. – Liegt *biologisches Material* zur Untersuchung vor, so vermischt man 1 g der Probe mit etwa 5 g wasserfreiem Natriumsulfat, säuert mit verd. Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther durch 2maliges Ausschütteln während 5 min. Nach dem Vertreiben des Äthers wird die Probe mit Wasser aufgenommen, neutralisiert und zum erforderlichen Volumen aufgefüllt. Zur Analyse verwendet man 5 ml der Lösung. – Die Genauigkeit der Bestimmungsmethode beträgt bei Mengen unter 2 μg Äpfelsäure $\pm$ 8% und bei Mengen zwischen 2 und 16 μg $\pm$ 4%. B. Schühlein

Zur Bestimmung von Zellstoff, Stärke und Protein in Pflanzensubstanz haben E. Lehmann und U. Nieschalk[3] den folgenden Trennungsgang ausgearbeitet. Das Untersuchungsmaterial wird mit 99—100%iger Ameisensäure behandelt, worin sich alle anorganischen Bestandteile außer Kieselsäure und alle organischen außer der Cellulose auflösen. Dabei werden die organischen Substanzen, gleichgültig ob gelöst oder nicht gelöst, mehr oder weniger formyliert. Aus der Lösung fällt man die Stärke durch Hinzufügen von Eisessig und Benzol und hinterher das Eiweiß mit Äther, Benzol und Petroläther aus. Substanzen von mittlerem oder niedrigem Molekulargewicht, wie Dextrine, Oligo- und Monosaccharide, Polypeptide und

[1] Bull. Acad. pol. Sci., [2] **3**, 207—210 (1955). School of Agric., Warschau (Polen).

[2] Ind. Eng. Chem., anal. Edit. **6**, 288 (1934); **13**, 244 (1941); vgl. diese Z. **128**, 206 (1948); **136**, 401 (1951).

[3] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **72**, 33—48 (1956). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg.

Aminosäuren, Carbonsäuren, ätherische Öle und Aschebestandteile bleiben gelöst. In Modellversuchen mit reiner Stärke und reinem Protein haben die Verfasser Bedingungen ausgearbeitet, unter denen quantitative Trennung und Erfassung dieser Stoffe möglich ist. — Als Beispiel für den Trennungsgang führen sie eine Aufteilung von *Erbsenmehl* durch. 1 g mit Äther entfettetes Erbsenmehl läßt man mit 25 ml Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht (18—19 Std) stehen und zentrifugiert unter wiederholtem Nachwaschen mit je 15—20 ml Ameisensäure und je 50 ml absolutem Äther den ungelösten „Zellstoff" ab. Zur Abspaltung von Formylgruppen erhitzt man diesen 3 min mit 10 ml 5%iger Natronlauge und 20 ml Wasser, zentrifugiert, wäscht mit 10%iger Essigsäure, mit Alkohol und Äther und trocknet bei 110° C. Von dem zur Vermehrung der Substanzmenge in mehreren Parallelansätzen erhaltenen Rückstand bestimmt man auf bekannte Weise Asche, Pektin und Pentosan. — Die ursprüngliche Ameisensäurelösung und die ameisensauren Waschflüssigkeiten verdünnt man auf 100 ml und vermischt je 25 ml davon mit je 125 ml Eisessig und 2 ml Benzol, worauf die (formylierte) Stärke ausfällt, welche man nach 10 min zentrifugiert, mit Eisessig und Äther wäscht und im Exsiccator trocknet. Die Formyl- und Acetylgruppen kann man entweder durch Alkali abspalten (mit 4 ml 5%iger Natronlauge und 10 ml Wasser 6 Std bei gewöhnlicher Temperatur, Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und Ausfällen der in Lösung gegangenen Stärke mit Alkohol), oder man kann sie nach der Toluolsulfonsäuremethode von Freudenberg quantitativ bestimmen. Daneben sind ebenfalls der Pektin- und der Pentosangehalt zu ermitteln. — Die Mutterlauge von der Formylstärke vermischt man mit dem Waschessig und -äther und gibt noch je 50 ml Äther, Benzol und Petroläther dazu, worauf sich das Eiweiß abscheidet. Nach etwa ½ Std zentrifugiert man es ab, wäscht es mit Äther und trocknet es im Exsiccator. Auch dieses Produkt enthält außer Asche noch Formylgruppen, welche man wieder mit p-Toluolsulfonsäure bestimmt. — Nach Ausfällung des Eiweißes verbleiben in der Restlösung noch die mittel- und niedermolekularen Erbsmehlbestandteile, deren Gesamtmenge durch Eindampfen im Vakuum und Berücksichtigen des Formylgehaltes bestimmt werden kann. F. Neumann

Über die qualitative und quantitative Bestimmung der organischen Säuren in getrocknetem Tabak berichten F. E. Resnik, L. A. Lee und W. A. Powell[1]. Die Ausführung geschieht in drei Abschnitten: *1. Bestimmung der organischen Gesamtsäure.* Der wäßrige Tabakauszug wird durch einen Ionenaustauscher (Dowex 1) geschickt, der die Anionen festhält, die dann mit Ammoniumcarbonat ausgewaschen werden. Nach der Entfernung des überschüssigen Ammoniaks durch Erwärmen auf 70° C und nach dem Austausch der Ammonium-Ionen durch Wasserstoffionen (Amberlite IR-112) kann die organische Säure direkt mit 0,02 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator titriert werden. — *2. Qualitative Bestimmung der einzelnen Säuren.* Ein Teil des Eluats von dem Anionenaustauscher wird nach Überführung der Salze in die freien Säuren stark eingeengt und auf Whatman Nr. 1 chromatographiert. Als Fließmittel können verschiedene Systeme verwendet werden, z. B. n-Amylalkohol-Wasser-Ameisensäure (20 : 12 : 1). Man mischt die drei Lösungsmittel, trennt nach einer Stunde das überschüssige Wasser ab und gibt zu der organischen Phase noch 0,05% 8-Oxychinolin. Folgende Säuren wurden auf diesem Wege gefunden: Kaffeesäure, Chlorogensäure, Citronensäure, Fumarsäure, Galacturonsäure, Glutarsäure, α-Ketoglutarsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und eine bis jetzt noch nicht identifizierte Säure. Um die Säuren auf dem Chromatogramm zu lokalisieren, kann man entweder das Papier unter der UV-Lampe betrachten, wo sie sich als dunkle Flecken gegen einen hell fluorescierenden

[1] Analyt. Chemistry 27, 928—931 (1955). Philip Morris, Inc., u. Univ. Richmond, Va.

Hintergrund abheben oder das Chromatogramm wird nach dem Trocknen mit 0,2%iger alkoholischer Bromthymolblaulösung besprüht. — *3. Quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren.* Die einzelnen Säuren werden säulenchromatographisch voneinander getrennt. Die Säule ist mit Silicagel (grade 70, Davison Chemical Corp.) gefüllt, das vorher noch besonders gereinigt wurde. Als Ausgangsmaterial wird wieder ein aliquoter Teil des Ammoniumsalzeluats benützt. Zum Eluieren der einzelnen Säuren eignen sich verschiedene Gemische aus tert. Butylalkohol und Chloroform: für Fumarsäure eine Mischung mit 8% (Vol), für Bernsteinsäure mit 13%, für Oxalsäure mit 20%, für Äpfelsäure mit 25% und für Citronensäure mit 30% tert.-Butylalkohol. Die Fraktionen werden einzeln aufgefangen und nach dem Verdampfen des Chloroforms direkt mit wäßriger Natronlauge titriert. — Die genaue Arbeitsanweisung ist dem Original zu entnehmen. H. Meyer

Für die Katalasebestimmung in Tabaken empfehlen A. Ollero-Gómez und A. Paneque-Guerrero[1] eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode, die in der Warburg-Apparatur durchgeführt wird. Der Enzymextrakt wird durch Verreiben des Tabaks mit Quarzsand und einstündiges Schütteln mit 0,1 m Phosphatpuffer von p_H 7 hergestellt. In den Hauptraum der Warburg-Apparatur kommen 2 ml 0,1 m Phosphatpuffer von p_H 7 und 1 ml Wasserstoffperoxyd der passenden Normalität. Das innere Gefäß enthält 0,3 ml des zu prüfenden Enzymextraktes. Die nach Vereinigung der Flüssigkeiten entwickelte Sauerstoffmenge wird gemessen. — Die Verff. untersuchen den Einfluß der Substratkonzentration, der Enzymkonzentration, der Schüttelgeschwindigkeit, der Reaktionsdauer und des Einfluß anderer Enzyme. Wegen der Ergebnisse sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Irmgard Pfitzer

Analyse der Gasphase von Zigarettenrauch. J. S. Osborne, S. Adamek und M. E. Hobbs[2] haben zur Untersuchung der Zusammensetzung der Gasphase von Zigarettenrauch die Trennung der Komponenten über eine Verflüssigung als Vorstufe gewählt und anschließend sowohl die bei der Temperatur flüssiger Luft kondensierbaren Anteile als auch die dann noch gasförmigen Bestandteile als Gasphasen nach einer Kompensationsmethode im Ultrarot und massenspektralanalytisch analysiert. Das Kondensat wird zuvor fraktioniert. Versuchsapparatur und Arbeitsweise sind in aller Ausführlichkeit angegeben und können hier nicht beschrieben werden. Zur Identifizierung im Ultrarot (Perkin-Elmer-Zweistrahlgerät 21) wird ausgenützt, daß eine in die Bezugsmeßkammer eingefüllte Substanz die Auslöschung der für diese Substanz charakteristischen Banden in der Probekammer bewirkt, wenn die Probe die gleiche Substanz enthält. Vor Auswahl der Bezugssubstanzen werden Massenspektren aufgenommen und Dampfdruckmessungen ausgeführt, auf denen diese Auswahl dann aufgebaut wird. Neben Luft und Stickstoff werden im gefilterten Zigarettenrauch vorgefunden: Argon, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan, Äthan, Propan, Äthylen, Propylen, Acetylen, Isopren, Butadien, Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methanol, Blausäure, Diacetyl, Kohlenoxysulfid, Methylchlorid und Wasserdampf. Das Ergebnis ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher der Rauch aus einer Zigarette erzeugt wird. K. Cruse

Zur Isolierung und Analyse der Gesamtaldehyde aus der Gasphase von Zigarettenrauch beschreibt G. P. Touey[3] eine Apparatur zum Auffangen und zur

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím. Ser. B, **52**, 51—62 (1956). Inst. Biolog. Tabaco, Sevilla (Spanien).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 211—215 (1956). Duke Univ., Durham, N. C. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1788—1790 (1955). Eastman Kodak Co., Kingsport, Tenn. (USA).

Analyse der Rauchgase auf Aldehyde. Sie besteht aus: 1. einer automatischen Rauchmaschine, ähnlich der von J. A. Bradford, W. R. Harlan und H. R. Hanmer[1] beschriebenen, die jede Minute einen 35 ml-Zug von 2 sec Dauer durch das System leitet; 2. einem Cambridge-Filter zum Zurückhalten der flüssigfesten Rauchphase; 3. 2 Gasabsorptionsflaschen, die direkt hinter das Cambridge-Filter geschaltet, mit je 35 ml 0,4%igem wäßrigem Dimedon (5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion, gelöst in einer Mischung aus 1 Vol 0,3 m Essigsäure und 17,3 Vol 0,3 m Natriumacetatlösung, p_H 5,8) gefüllt und in ein Eisbad gestellt sind. Die Dimedonmenge reicht aus, bis zu 35 mg Formaldehyd, Acetaldehyd oder Propionaldehyd zu absorbieren. Die vereinigten Lösungen der Absorptionsflaschen werden auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt, mit 10%iger Salzsäure gegen Bromphenolblau-Indicator auf p_H 3,9 eingestellt und 24 Std stehengelassen. Als Farbstandard dient eine Mischung aus 70 ml Dimedonlösung, 25 ml Wasser und 5 Tropfen Indicator, eingestellt auf p_H 3,9. Nach 24stündigem Stehen wird durch einen Filtertiegel filtriert, mit 30 ml Wasser gewaschen, bei 100° C 30 min getrocknet, über Calciumchlorid abgekühlt und gewogen. Die Milligramm-Menge „scheinbaren Aldehyds" wird gefunden durch Multiplikation des Niederschlages mit 0,1438 und beträgt 8—9 mg je 10 Zigaretten oder 1,9—2,2 mg je Liter Rauchgas. K. Wagner

Über die Anwendung der differentiellen Thermoanalyse zur Charakterisierung der Stärke und verwandter Polysaccharide macht H. Morita[2] im Anschluß an frühere Untersuchungen[3] neue Angaben. Danach hängt die Form der Thermogramme deutlich von der Art der Herstellung (Vorbehandlung) der Stärke ab. Charakteristische Unterschiede bestehen auch zwischen den Amylose- und Amylopektinfraktionen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei *Glykogen*, *Cellulose* und *Dextran*. Der Verf. hält das Verfahren der differentiellen Thermoanalyse für ein sehr geeignetes Mittel zur Charakterisierung der Polysaccharide und glaubt, daß sich auch auf dem Gebiete anderer natürlicher und synthetischer Hochpolymerer nützliche Anwendungen ergeben werden. Doris Heiligmann

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Dialdehydgruppen in der mit Perjodat behandelten Stärke beschreiben B. T. Hofreiter, B. H. Alexander und I. A. Wolff[4]. Das Verfahren beruht auf der Messung der verbrauchten Menge Alkalilauge unter solchen Bedingungen, daß 1 Dialdehydgruppe (mittleres Molekulargewicht 161) gerade 1 Mol NaOH verbraucht. — *Arbeitsweise.* 0,15—0,2 g der mit Perjodat behandelten Stärke wird, nach Bestimmung der Trockensubstanz, in einem 125 ml-Erlenmeyer mit 10 ml 0,25 n Natronlauge (carbonatfrei) versetzt und auf einem stark kochenden Wasserbad mit 5,5 cm Öffnung genau 1 min oder im Wasserbad von 70° C 2 min erhitzt. Man kühlt sofort ab, fügt 15 ml 0,25 n Schwefelsäure, 50 ml Wasser und 1 ml 0,2%ige Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit 0,25 n Natronlauge. Doris Heiligmann

Eine quantitative spektralphotometrische Methode zur Untersuchung des Anfangsstadiums und des Ablaufes der Hydrolyse von wachsartiger Maisstärke durch Schweine-Pankreasamylase beschreiben J. W. van Dyk und M. L. Caldwell[5]. In Anlehnung an die „Blau-Wert-Methode" von R. M. McCready und W.

[1] Ind. Engng. Chem. 28, 836 (1936).

[2] Analyt. Chemistry 28, 64—67 (1956). Dptm. Agricult., Ottawa (Canada).

[3] Morita, H., and H. Rice: Analyt. Chemistry 27, 336 (1955); vgl. diese Z. 149, 303 (1956).

[4] Analyt. Chemistry 27, 1930—1931 (1955). U. S. Dptm. Agric., Peoria, Ill.

[5] Analyt. Chemistry 28, 318—320 (1956). Univ. New York (USA).

Z. Hassid[1] gestattet diese Methode die genaue Bestimmung des Ablaufes der Amylase-Hydrolyse im anfänglichen Stadium, insbesondere ermöglicht sie kinetische Untersuchungen an verdünnten Lösungen von Stärkesubstraten. Unter geeigneten Bedingungen kann diese Methode auch auf die Hydrolyse von Stärke anderen Ursprungs mit Pankreasamylase oder anderen α-Amylasen Anwendung finden. — Ein aliquoter Teil des Hydrolysates wird mit einem Jodkaliumjodidreagens versetzt und die Absorption des Jodkomplexes A_t zur Zeit t bei 540 mμ gemessen. Mit einer Blindlösung, die mit dem Hydrolysat identisch ist, nur kein Enzym enthält, wird die Absorption (zur Zeit $t = 0$) A_0 gemessen. Die Absorptionsverhältnisse A_t/A_0 werden gegen die jeweilige Zeit t aufgetragen. Aus dem Anstieg der Kurve oder dem reziproken Wert der Zeit für ein gegebenes Absorptionsverhältnis ergibt sich der relative Fortschritt der Hydrolyse. Will man die Geschwindigkeit der Reaktion an Hand der gespaltenen glucosidischen Bindungen ausdrücken, so eicht man die Absorptionsverhältnisse gegen die gebildeten freien Aldehydgruppen. Zu diesem Zweck muß gleichzeitig mit der Entnahme eines Hydrolysenaliquots zur Bestimmung des Absorptionsverhältnisses A_t/A_0 eine zweite Probe entnommen und deren theoretischer Glucosegehalt (in Prozenten) bestimmt werden. Dies erfolgt nach der modifizierten empfindlichen Methode von J. W. van Dyk[2]. Die Beziehung zwischen Absorptionsverhältnis und Glucosegehalt ist linear. Die Verff. geben als untere Grenze 0,00625% Maisstärke an, die nach diesem Verfahren noch bestimmt werden kann; die obere Nachweisgrenze ist durch die Löslichkeit der Stärke festgelegt. H. Specker

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Für das Insecticid „Bayer 17147" (Gusathion)*, den Dimethyl-dithiophosphorsäureester des N-Methylbenzazimids geben O. Wollenberg und G. Schrader[3] einen spezifischen Nachweis an, der auf der Kupplung der gesamten Molekel mit Phenyl-α-naphthylamin zu einem blauroten Farbstoff beruht. Auch eine quantitative Bestimmung erscheint auf diesem Wege möglich. — Für den Nachweis digeriert man 5 ml einer etwa 5 mg-%igen Lösung des Wirkstoffes in Eisessig mit 1 ml einer 2%igen Eisessiglösung von Phenyl-α-naphthylamin und 2 ml Wasser 15 min im Wasserbad bei 50—60° C. Man fügt dann 2 ml 2 n Salzsäure zu und digeriert weitere 15 min bei der gleichen Temperatur. Die entstehende Färbung hat ein Extinktionsmaximum bei 570 mμ.

α-, β- und γ-Thujaplicin (2-Oxy-3- bzw. 4- bzw. 5-isopropyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on), die als fungicid wirksame Bestandteile in Thuja-, Thujopsis- und Chamaecyparis-Arten vorkommen, können nach H. MacLean und J. A. F. Gardner[4] mit Hilfe der roten Fe^{III}-Chelate colorimetrisch bestimmt werden. — Die gemahlenen Holzproben sollen ein 40 mesh-Sieb passieren. 2 g werden 1 Std mit 100 ml dest. Wasser im 250 ml-Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbad extrahiert. Die heiße Flüssigkeit dekantiert man durch einen Sinterglastiegel. Das Auslaugen wird in gleicher Weise mit 50 ml, dann mit 25 ml wiederholt, mit 25 ml heißem Wasser wird nachgewaschen. Man füllt die vereinigten Extrakte auf 200 ml auf und schüttelt 5 ml davon 2 mal je 1 min mit je 5 ml n-Hexan kräftig aus. Die 10 ml Hexanextrakt schüttelt man 5 min mit 10 ml Chloroform und 5 ml Eisen(III)-acetatlösung (äquimol. Mengen Natriumacetat und Eisen(III)-chlorid in soviel Wasser gelöst, daß der Eisengehalt 1% beträgt. p_H 4,3). Die organische

[1] J. Amer. chem. Soc. **65**, 1154 (1943).

[2] Dissertation, Columbia Universität. New York 1954.

[3] Angew. Chem. **68**, 41 (1956). Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.

[4] Analyt. Chemistry **28**, 509—512 (1956). Forest Products Labs. of Canada, Vancouver, B. C.

Schicht wird in einen 25 ml-Meßzylinder filtriert, die wäßrige Schicht nochmals mit Chloroform gewaschen und das Filtrat dann auf 25 ml gebracht. Man mißt die Extinktion hinter einem 425 mμ Filter in einem Photometer gegen Hexan-Chloroform (2 : 3). Von kristallisiertem Thujaplicin oder öligem Gemisch stellt man 5 mg-% ige Lösungen in n-Hexan her und verwendet 10 ml zur Bestimmung. Die Stammlösungen der Thujaplicine sowie ihrer Chelate müssen vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

W. Fischer

Eine Methode zur photometrischen Bestimmung von 3,5-Dinitro-o-kresol (DNOC), einem selektiven Herbicid, bei Anwesenheit von β-Carotin in Rinderblut und in Heuschrecken geben M. L. Fenwick und V. H. Parker[1] an. Um den Fehler auszuschalten, den β-Carotin bedingen kann, machen sie von der Tatsache Gebrauch, daß das Na-Salz von DNOC intensiv gelbgefärbt, die freie Säure dagegen in Äthylmethylketon farblos ist, während β-Carotin in saurer wie alkalischer Lösung bei 430 mμ die gleiche Absorption zeigt. — *Ausführung. Rinderblut.* 5 ml Äthylmethylketon und 1 ml Blut werden bis zur Verteilung geschüttelt, mit 1—2 g einer Mischung von Natriumchlorid und Natriumcarbonat (9 + 1) versetzt und 30 sec kräftig geschüttelt. Die filtrierte Ketonphase mißt man bei 430 mμ gegen einen Äthylmethylketonblindwert. Nach Ansäuren mit 1 Tr. konz. Salzsäure (falls sich ein Niederschlag bildet, zentrifugiert man) mißt man abermals und zieht diesen Wert vom zuerstgefundenen ab. Ausgewertet wird gegen bekannte DNOC-Lösungen, die 5—50 μg DNOC/ml enthalten. Eine abgewogene Menge DNOC, ~ 1 mg/ml wird auf kochendem Wasserbad am Rückflußkühler in 0,5% iger (Gew./Vol) Natriumcarbonatlösung so lange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Durch Verdünnen stellt man daraus Lösungen mit bekanntem Gehalt obiger Konzentration her und unterwirft sie in 1 ml-Portionen der gleichen Behandlung wie das Blut. Dem Blut zugesetztes DNOC wird zu 95—100% wiedergefunden. — *Bei Heuschrecken.* Ein Tier zerschneidet man in 3—4 Stücke, setzt 25 ml Chloroform und 25 ml 10% ige Trichloressigsäurelösung zu und homogenisiert 1 min bei 8000 U/min. Nach Filtration durch 4 Gaze- oder Koliertuchschichten tritt nach einigen Minuten Trennung ein. Mit einer Sicherheitspipette bringt man vorsichtig ohne jeden wäßrigen Anteil 5 ml in ein Reagensglas, setzt 10 ml 2% ige Natriumcarbonatlösung (Gew./Vol) zu und schüttelt 10 sec kräftig. Nach 10 min entnimmt man von der oberen Schicht einen aliquoten Teil, meist 6 ml, versetzt mit 5 ml Äthylmethylketon und ~ 1 g Natriumchlorid und schüttelt einige Sekunden. Nach wenigen Minuten mißt man die Absorption der Ketonschicht bei 430 mμ. Unter Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren erhält man den Wert. Von den Tieren zugesetztem DNOC werden bei 162 μg/Tier 104 ± 4% und bei 50—500 μg/Tier 97 ±7% wiedergefunden.

E. Müller, Würzburg

Zur Analyse von Mischungen von Benzylbenzoat und Dibutylphthalat, wie sie zur Imprägnierung von Militärtuchen als Schutz gegen Insektenschädlinge verwendet werden, beschreiben P. L. Davis und C. V. Bowen[2] ein „spektrotitrimetrisches" Verfahren. Es beruht darauf, daß beide Ester im Ultraviolett nahe beieinander liegende Absorptionsmaxima (Benzylbenzoat bei 230 mμ, Dibutylphthalat bei 225 mμ) besitzen und beide in üblicher Weise leicht zu verseifen sind. Kennt man die Verseifungszahlen und die Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten, so sind die Gehalte der Ester in der Mischung nach der bei indirekten Analysen üblichen Art leicht zu berechnen. Da die Konstanten der reinen Komponenten bei den Handelsprodukten kleine Schwankungen aufweisen, bestimmt man ihre Werte am besten

[1] Analyst (London) 80, 774—776 (1955). Fisons Pest Control, Ltd., Bourn und Serum Res. Inst. Carlshalton, Surrey (England).

[2] Analyt. Chemistry 27, 1233—1235 (1955). Dptm. Agricult., Orlando, Fla. (USA)

jedesmal selbst. — *Ausführung. Analyse der Gemische.* Man löst 1 g Probe in Äthanol zu 100 ml, erhitzt 50 ml dieser Lösung mit 50 ml 0,1 n alkoholischer Natronlauge 1 Std am Rückflußkühler und titriert den Laugenüberschuß potentiometrisch mit 0,1 n Schwefelsäure zurück. Weitere 10 ml der Probenlösung werden mit Äthanol auf 100 ml verdünnt und diese Verdünnung wird nochmals wiederholt. Von der erhaltenen Lösung wird die Extinktion bei 230 mμ in der 1 cm-Küvette des Spektrophotometers gemessen. — *Zur Bestimmung in Tuch* extrahiert man 0,5 Quadratfuß des Tuches 3 Std lang mit 150 ml 95%igem Äthanol im Soxhlet-Apparat und verfährt mit dem auf 200 ml aufgefüllten Extrakt wie beschrieben. — Die Analysenfehler betragen bei synthetischen Mischungen höchstens etwa 0,8%. Die Gegenwart nichtionogener Emulgatoren stört nicht. H. Freytag

Eine einfache Methode zur polarographischen Bestimmung des γ-Hexachlorcyclohexans in technischen Produkten haben W. Sbrolli und T. Capaccioli[1] angegeben. Es wird nach M. F. Levèque und F. Roth[2] differentiell polarographiert mit $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}43$ bei 0 V. Die Grundlösung (85% Äthanol, 10% Wasser und 5% Benzol) ist 0,065 m an Tetramethylammoniumbromid und enthält 0,007% Leim und 0,06% Naphthalin als Maximumunterdrücker. Der p_H-Wert liegt zwischen 7,2 und 7,5. 0,2 ml einer 0,03 m Probelösung in Benzol werden in 10ml Grundlösung analysiert. Wird bei Auswertung der Maxima stets auf die Höhe des Maximums für ein bestimmtes Isomeres bezogen, dann erhält man Relativhöhen, die von einem Heptaderivat unabhängig sind. Zur Analyse wird die Höhe des Maximums gemessen: für das γ-Isomere bei —1,32 V, für das Heptaderivat bei —0,09 V, für die übrigen Isomeren bei — 1,76 V. Ein Relativwert R in Millimetern liefert den Prozentgehalt g des γ-Isomeren nach der Gleichung $g = 113{,}014\ R - 7{,}006$, welche für Gehalte bis zu 20% γ-Isomeres gültig gefunden ist. Für eine Probe mit einem polarographisch bestimmten Gehalt von $12{,}8 \pm 0{,}1\%$ wurde chromatographisch der Wert $13{,}1 \pm 0{,}2\%$ ermittelt. K. Cruse

Zur Erkennung der Natur von oberflächenaktiven Substanzen bedient man sich bisher einer großen Zahl von chemischen Trenn- und Nachweismethoden, welche die Untersuchung solcher Produkte umständlich und zeitraubend machen. V. W. Reid, T. Alston und B. W. Young[3] stellten fest, daß man mit wesentlich weniger chemischen Operationen auskommt, wenn man UV-spektroskopische Prüfungen anwendet. Man trennt zuerst Füllstoffe ab, z. B. nach J. A. Gilby und H. W. Hodgson[4], indem man das getrocknete Produkt mit Äthanol extrahiert und das ungelöst gebliebene anorganische Material abfiltriert. Den Eindampfrückstand löst man zu ungefähr 5 g/l in Wasser und verdünnt nötigenfalls auf eine zur Absorptionsmessung geeignete Konzentration weiter, wobei man etwa auftretende Trübungen durch Hinzufügen von Äthanol wieder aufhebt. Man mißt die Absorption zwischen 210 und 350 mμ gegen reines Wasser. Zur Ergänzung prüft man auf den Ionencharakter (ob anion- oder kationaktiv oder inaktiv) und auf Stickstoff. Hierdurch kann man nahezu alle Verbindungen in die folgenden vier Gruppen einteilen: 1. anionische Substanzen ohne Stickstoff (z. B. Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Seifen), 2. nicht ionische Verbindungen ohne Stickstoff (z. B. Phenole, Harz- und Fettsäuren bzw. deren Alkohole), 3. anionische Verbindungen mit Stickstoff (z. B. Anilinderivate und Alkylolaminseifen), 4. kationaktive Substanzen mit Stickstoff

[1] Ann. Chimica **45**, 483—491 (1955). Phys.-chem. Lab. Bombrini Parodi-Delfino, Colleferro (Italien).

[2] J. Chim. physique **46**, 489 (1949); **47**, 623 (1950).

[3] Analyst **80**, 682—689 (1955). Petrochemicals Ltd., Urmston, Manchester.

[4] Manufact. Chemist **21**, Nr. 9 und 10 (1950).

(z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen und aliphatische Amide oder Amine). Jeder Verbindungstyp besitzt ein charakteristisches UV-Spektrum, so daß unbekannte Einzelsubstanzen meist leicht einzugruppieren sind; Mischungen dagegen können Schwierigkeiten bereiten, weshalb zuweilen chemische Trennungen vorausgehen müssen. F. NEUMANN

Eine elektrochromatographische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung kationischer oberflächenaktiver Alkylpyridiniumchloride mit einer Kettenlänge von 8—18 C-Atomen arbeiteten E. MARIANI, S. FUMASONI und G. TORRACA[1] aus. Zur Durchführung wurde eine dem Gerät nach H. G. KUNKEL und A. TISELIUS[2] ähnliche Apparatur benutzt. Sie besteht aus zwei 8 × 10 × 26 cm-Küvetten aus Methacrylharz, die 2 Elektroden aus rostfreiem Stahlblech (Typ 18/8) von 6 × 11 cm tragen. Der verwendete Papierstreifen (Whatman Nr. 3) von 60 cm Länge befindet sich wie üblich zwischen 2 Spiegelglasscheiben (10 × 45 cm) und taucht 7 cm tief in die in den Küvetten befindlichen Trägerelektrolytflüssigkeiten ein. Um Verdampfen der Elektrolytlösung zu vermeiden, wird die untere Glasplatte mittels Kühlschlange gekühlt. Die an die Elektroden angelegte Spannung beträgt ungefähr 1400 V. Etwa 14 cm vom einen Ende des Streifens trägt man in 1 cm-Abständen die Tüpfel der zu untersuchenden Lösung auf. Man taucht dann die Streifen bis fast zum Tüpfel in die Elektrolytlösung ein, beseitigt den Überschuß durch Abpressen zwischen Filterpapierbogen und wiederholt den gleichen Vorgang mit dem übrigen Teil des Streifens, so daß die Tüpfel sich in einer trockenen Zone befinden. Nach Eintauchen der Enden vereinen sich beide einander gegenüberstehenden Fronten nach wenigen Minuten in der Tüpfelzone. Die Elektrophorese dauert dann 2 bis $2^1/_2$ Std. Als Elektrolytlösungen bewähren sich am besten Pufferlösungen aus 0,07 m Kaliumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat von p_H 6 oder 0,2 m Natriumborat von p_H 9, sowie 0,2 m Natriumborat und Natronlauge von p_H 12. Zum Sichtbarmachen werden Supranolrot BB (BASF-Ludwigshafen) oder Joddämpfe verwendet. Im ersten Fall versprüht man eine 0,1%ige wäßrige, mit 1% Ammoniak (D 0,888) versehene Lösung. Die Flecken der kationaktiven Verbindungen färben sich rot. Den Streifen wäscht man mit Leitungswasser gründlich aus. Das Bedampfen der Chromatogramme mit Jod führt zur Gelbfärbung der Flecken, die jedoch nach 1–2 Std verschwinden. Man benutzt diese Art des Nachweises bei Verwendung von Phosphatpuffer. Die auf Octylpyridiniumchlorid als 1 bezogenen R-Werte wurden für Decyl- zu 0,93 (Boratpuffer p_H 9) und 0,90 (Phosphatpuffer p_H 6), für Lauryl- zu 0,74 und 0,76, für Myristyl- zu 0,26 und 0,30, für Cetyl- zu 0,05 und 0,12 gefunden, während Octodecylpyridiniumchlorid auf der Startlinie verbleibt. — Die *quantitative Bestimmung* erfolgt an Hand einer Eichkurve mit Hilfe eines geeigneten Densitometers nach LABEL, das 1 mm-Abschnitte über eine Länge von 15 cm zu messen gestattet. Den Papierstreifen macht man mit Wasser oder α-Bromnaphthalin transparent. Im Bereich von 50—300 μg verläuft die Eichkurve linear. Der maximale Fehler bei Bestimmungen von Laurylpyridiniumchlorid ergab sich zu ± 7%; man kann allgemein bei 100 — 300 μg Substanzmengen mit 5—6% Fehler rechnen. H. FREYTAG

Aus einem kurzen Auszug aus der vorstehenden Arbeit, den S. FUMASONI, E. MARIANI und G. TORRACA[3] veröffentlichen, sei ergänzend folgendes angeführt: Die Elektrolyse erfolgt im wesentlichen nach A. B. FOSTER[4], die Behand-

[1] Ann. Chimica **45**, 900—910 (1955). Univ. Rom (Italien).
[2] J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951).
[3] Chem. and Ind. **1956**, 69—70. Ingegneria-Università, Rom (Italien).
[4] Chem. and Ind. **1952**, 1050.

lung mit Joddampf nach G. Brante[1]. Kurzkettige Fettsäurederivate wandern schneller und werden ausreichend gut getrennt. Vor allem wenn die Probe mehr als 75 μg Derivat enthält, stört auch keine Schwanzbildung mehr. Octyl-, Decyl- und Lauryl-Pyridiniumchlorid werden in 1200 μg rohem Laurylprodukt nachgewiesen. Das Octylderivat wandert langsamer, wenn noch höhere Derivate (Myristyl- und Cetylderivat) in größeren Mengen zugegen sind. Zur quantitativen Bestimmung des Laurylpyridiniumchlorids im Rohprodukt wird Nachspülen des Elektropherogramms und Analyse im Densitometer empfohlen. Es muß mit dem Untergrundwert verglichen werden, Schwanzbildung muß vermieden sein. K. Cruse

Eine Methode zur Bestimmung von kationischen Reinigungsmitteln in 10^{-4} bis 10^{-5} molarer wäßriger Lösung wird von A. V. Few und R. H. Ottewill[2] angegeben. Sie beruht auf der Bildung eines Komplexes zwischen dem Reinigungsmittel und einem anionischen Farbstoff und dessen quantitativer Extraktion mit einem Lösungsmittel, in dem der Farbstoff selbst völlig unlöslich ist. Die Farbintensität in der organischen Phase ist direkt proportional der Konzentration des Reinigungsmittels. Untersucht werden Octyl-, Dodecyl-, Cetyltrimethylammoniumbromid und Dodecylpyridiniumbromid. — 4 ml Testlösung, 1 ml Orange II-Lösung ($0{,}4 \times 10^{-4}$ m) und 5 ml $CHCl_3$ p.a. werden im verschlossenen Reagensglas etwa 50mal geschüttelt, 5 min zentrifugiert und dann werden etwa 4 ml der organischen Phase in eine 1 cm-Küvette gegeben. Nach 5 min wird bei 485 mμ gemessen (Unicam SP 500). Der Komplex ist über einen weiten p_H- und Salzkonzentrationsbereich stabil. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Von anderen Extraktionsmitteln sind nur partiell chlorierte KW-Stoffe wie $C_2H_2Cl_4$ und CH_3Cl geeignet. CCl_4, Hexan und Benzol extrahieren nicht. Bei Konzentrationen von 10^{-5} m ist die Reproduzierbarkeit für C_{12}- und C_8-n-Alkyl-Reinigungsmittel $\mp$ 2% bzw. $\mp$ 5%. Bestimmungen unterhalb 10^{-5} m sind bei Verwendung größerer Küvetten möglich. H. Specker

Die volumetrische Bestimmung von löslichen Silicaten in Reinigungsmitteln führen A. M. Lawson, L. A. Jones und O. T. Aepli[3] durch Titration mit Säure durch, wobei zuerst das Alkali des Silicats und anschließend, nach Zugabe von NaF, die bei der Na_2SiF_6-Bildung freiwerdende Lauge neutralisiert wird. Die letzte Reaktion verläuft rasch, wenn man einen Überschuß von Standardsäure und Äthanol zugibt. — *Ausführung.* 50 ml Lösung entsprechend etwa 1 g Natriumsilicat, werden mit 0,5 ml Methylrotindicator (1 g in 600 ml 95%igem Alkohol gelöst, mit 400 ml Wasser verdünnt) versetzt und mit 1 n Salzsäure bis zur ersten Farbänderung titriert (Verbrauch = a ml). Man gibt nun 5 g NaF zu der Lösung, schüttelt, um möglichst weitgehende Auflösung zu erzielen, versetzt mit 25 ml Alkohol, neutralisiert die infolge Na_2SiF_6-Bildung entstandene Lauge mit 1 n Salzsäure und gibt davon einen Überschuß von etwa 2 ml hinzu(Verbrauch = b ml). Nach Zugabe von 0,5 ml Methylrot-Xylencyanol FF-Indicator (0,8 g Methylrot + 0,2 g Xylencyanol FF in 1 Liter 95%igem Alkohol) wird mit 1 n Natronlauge bis zum Umschlag nach Grau (noch nicht Grün!) zurücktitriert (Verbrauch = c ml). % $SiO_2 = (b - a - c) \times 0{,}01502 \cdot 100$; % $Na_2O = a \cdot 0{,}03100 \cdot 100$. Bei Gegenwart von Carbonaten wird nach der Titration mit den ersten a ml Salzsäure 5 min ein CO_2freier Luftstrom zur Entfernung des CO_2 durch die Lösung geleitet. Bei Gegenwart von Phosphaten wird als Indicator 0,1%ige Methylorangelösung statt Methylrot verwendet. Bei An-

[1] Nature (London) **163**, 651 (1949); vgl. diese Z. **135**, 62 (1952).

[2] J. Colloid Sci. **11**, 34—38 (1956). Univ. Cambridge (England).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1810—1811 (1955). Pennsylvania Salt Manufacturing Co. Wyandotte, Mich. (USA).

wesenheit oberflächenaktiver Stoffe verhindert ein Zusatz von 2—3 Tropfen Foamex übermäßiges Schäumen beim Durchleiten der Luft. Die Übereinstimmung mit der gravimetrischen Methode beträgt $\pm$ 0,05% SiO_2. HILDEGARD PLUSKAL

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren. J. E. EASTOE[1] gibt geringe Modifikationen der *Aminosäurenbestimmung durch Trennung an der Dowex 50-Säule* von S. MOORE und W. H. STEIN[2] an. Die Abänderungen bestehen im wesentlichen im Folgenden: Der 0,1 m Natriumphosphatpuffer wird auf p_H 6,75 statt 6,8 eingestellt, weil sich so an der 15 cm-Säule Histidin besser zwischen Oxylysin und Lysin abtrennen läßt. Äthylenglykolmonomethyläther (Methyloxitol) wird zur Beseitigung ninhydrinpositiver Bestandteile destilliert. Zur Beseitigung der Peroxyde setzt man vorher je Liter Methyloxitol 10 ml einer Lösung hinzu, die aus 30 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 3 ml Schwefelsäure und 55 ml Wasser besteht, und läßt 10% des Lösungsmittels undestilliert, die man verwirft. Bei der Elution der 100 cm-Säule mit Natriumcitratpuffer von p_H 4,25 wird die Temperatur bei 60° C konstant gehalten, statt sie von 50 auf 75° C zu steigern. Dieser Puffer und die Temperatur finden von Valin bis Phenylalanin Anwendung. Bei Elution der 15 cm-Säule findet der erste Pufferwechsel nicht bei der 20., sondern der 25. Fraktion statt. Die Absorption wird nicht in Reagensgläsern, sondern in Meßküvetten bestimmt, da so die Meßbreite größer und die Genauigkeit besser ist und weniger Verdünnungen nötig sind. Die Tyrosin- und Phenylalaninkurven überdecken sich teilweise, wenn wenig Tyrosin vorhanden ist. Der untere Teil der Phenylalaninkurve läßt sich als Differenz aus der Tyrosinkurve berechnen und daraus lassen sich Tyrosin und Phenylalanin genügend genau bestimmen.

Eine modifizierte Eiweißhydrolyse und Verbesserungen für die Aminosäurebestimmung in den Hydrolysaten gibt J. E. EASTOE[3] an. 0,2 g Eiweiß (hier im speziellen Fall *Collagen und Gelatine*) werden in 20 ml 20 Gew.-%iger Salzsäure 24 oder 48 Std im zugeschmolzenen Hartglasrohr in einem Wasserbad von 100° C hydrolysiert. Die Säure wird im Vakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxyd und Natriumhydroxyd entfernt. Der Trockenrückstand hält sich über Phosphorpentoxyd bei 0° C 2 Monate unverändert. Vor der Trennung der Aminosäuren an der Dowex 50-Säule nach J. E. EASTOE[1] bestimmt Verf. Oxyprolin nach R. E. NEUMAN und M. A. LOGAN[4] und entfernt hierbei das Wasserstoffperoxyd nach C. J. MARTIN und A. E. AXELROD[5]. Dieses Verfahren ist genauer, da sich bei der Ninhydrinmethode im Eluat der Austauschersäule Asparaginsäure (tiefblau) und Oxyprolin (mattgelb) überlagern. Die Farbwertfaktoren von S. MOORE und W. H. STEIN[6] werden im allgemeinen bestätigt, andere Faktoren ergeben sich nur für Lysin 1,08 (570 mμ) und Prolin 3,52 (440 mμ). Zur Methioninkurve wird die kleine Spitze, die kurz vor Oxyprolin erscheint, addiert, bei der es sich um Methioninsulfoxyd handelt, das bei der Hydrolyse entsteht. Die Glutaminsäurewerte werden um 3% korrigiert, da ein solcher Verlust in der Säule durch Pyrrolidoncarbonsäurebildung entsteht. Serin und Threonin sind um 5 bzw. 3% höher nach 24 Std Hydro-

[1] Biochemic. J. **61**, 601—602 (1955). Brit. Gelatine, Glue Res. Assoc. London N 7
[2] J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952).
[3] Biochemic. J. **61**, 589—600 (1955).
[4] J. biol. Chemistry **184**, 299 (1950).
[5] Proc. Soc. exp. Biol. Med. (N. Y.) **83**, 461 (1953).
[6] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **135**, 206, 209 (1952); **136**, 371 (1952).

lyse und um 10 bzw. 6% höher nach 48 Std Hydrolyse anzusetzen. Der Wert für Amidstickstoff wird aus der Ammoniakkurve unter Subtraktion des aus Serin und Threonin (s. oben) gebildeten Ammoniaks errechnet. Ausführliche Tabellen über Aminosäurengehalt sowie Elutionskurven sind aufgeführt. Die Befunde werden eingehend diskutiert.

Einen Aminosäurenachweis in Eiweißhydrolysaten mit Rundfilterchromatographie beschreiben I. Oreskes und A. Saifer[1]. — *Ausführung.* 125 mg Eiweiß werden 24 Std mit 25 ml 6 n Salzsäure am Rückflußkühler hydrolysiert und im Vakuum bei 35° C zur Trockne gebracht. Den Rückstand nimmt man in 12,5 ml 0,1 n Salzsäure auf, das entspricht 1,6 mg N/ml. Zum Gebrauch neutralisiert man aliquote Teile mit 0,1 n Natronlauge und benutzt 40—80 μl je nach Menge der vorliegenden Aminosäuren. Für jeden Nachweis benutzt man 2 Whatman-Nr. 1-Filter von 24 cm ⌀, die in Petri-Schalen nach A. Saifer und I. Oreskes[2] behandelt werden. Das eine Filter entwickelt man mit einer Lösung aus 70% Phenol, 5% Isopropylalkohol und 25% Wasser (Gew.-%), wobei sich in der Petri-Schale ein Gefäß mit 20 ml 0,1%igem Ammoniak befindet, das andere Filter mit n-Butanol/Eisessig/Wasser (40/10/50 Vol-%, obere Phase, nach S. M. Partridge[3]). Im letzten Fall setzt man die Petri-Schale wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels in einen Plastikbeutel, was bei Phenol nicht nötig ist. Wenn die Lösungsmittelfront eine Radialentfernung von 8 cm erreicht hat, nimmt man die Filter heraus, wäscht das Phenolfilter mit Aceton zur Phenolbeseitigung und läßt an der Luft trocknen. Dann werden die Filter halbiert, je eine Hälfte in eine Lösung von 0,2% Isatin in Aceton mit 4% Eisessig und die anderen Hälften in eine Lösung von 0,25% Ninhydrin in Aceton getaucht. Zur Farbentwicklung trocknet man 3—4 Std bei Raumtemperatur oder 10 min bei 100° C. Zum Vergleich stellt man 2 Standardlösungen her, die von den angeführten Aminosäuren je 5 Millimol / l 0,1 n Salzsäure enthalten: a) Leucin, Phenylalanin, Tryptophan, Valin, Prolin, Hydroxyprolin, Threonin, Glycin, Asparaginsäure und Lysin. b) Isoleucin, Methionin, Tyrosin, Alanin, Glutaminsäure, Serin, Arginin, Histidin und Cystin. Von jeder Standardlösung benutzt man nach Neutralisieren für 1 Filter 20 μl, fertigt 2 Chromatogramme an und verfährt wie oben. Die R_f-Werte gehen aus den Tabellen hervor. Eng zusammenliegende oder sich überdeckende Aminosäuren lassen sich durch die Reihenfolge oder verschiedenen Ausfall der Farbreaktionen unterscheiden.

R_f-Werte in Phenol (0,1% Ammoniak)

Reihenfolge der Ringe	
1 Cystin	0,18 ± 0,023
2 Asparaginsäure	0,24 ± 0,020
3 Glutaminsäure	0,35 ± 0,022
4 Serin	0,43 ± 0,024
5 Glycin	0,50 ± 0,021
6 Threonin	0,55 ± 0,022
7 Alanin, Tyrosin (trennen sich mitunter)	0,64 ± 0,016
8 Hydroxyprolin	0,71 ± 0,010
9 Tryptophan	0,74 ± 0,019
10 Histidin, Valin, Methionin	0,80 ± 0,013
11 Leucine, Lysin, Phenylalanin, Arginin	0,86 ± 0,011
12 Prolin	0,92 ± 0,008

[1] Analyt. Chemistry **27**, 854—856 (1955). Jewish Chronic Disease Hospital, Brooklyn N. Y. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1539 (1953); vgl. diese Z. **148**, 128 (1955/56).

[3] Biochemic. J. **42**, 238 (1947).

R_f-*Werte in* PARTRIDGE-*Gemisch*

Reihenfolge der Ringe		
1	Cystin	0,18 ± 0,026
2 a)	Lysin	0,22 ± 0,023
b)	Histidin	0,23 ± 0,023
c)	Arginin	0,25 ± 0,023
3	Asparaginsäure, Glycin, Serin	0,31 ± 0,018
4	Hydroxyprolin	0,33 ± 0,022
5	Glutaminsäure, Threonin	0,36 ± 0,018
6	Alanin	0,40 ± 0,018
7	Prolin	0,44 ± 0,026
8 a)	Tyrosin } überlappen sich mitunter	0,45 ± 0,021
b)	Tryptophan }	0,47 ± 0,021
9	Methionin	0,55 ± 0,020
10 a)	Valin	0,62 ± 0,016
b)	Phenylalanin	0,66 ± 0,016
11	Leucine	0,73 ± 0,014

E. MÜLLER, Würzburg

Zur Identifizierung von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen eignet sich nach J. A. CIFONELLI und F. SMITH[1] die Behandlung mit Perjodsäure mit oder ohne nachfolgendes Besprühen mit Benzidinlösung[2]. — Die auf übliche Art hergestellten Chromatogramme werden an der Luft vom Lösungsmittel befreit, etwa angewendetes Phenol wird mit Äther oder Aceton-Äther extrahiert. Man besprüht das Chromatogramm mit einer gesättigten, wäßrigen Kaliummetaperjodatlösung, läßt 1—2 min stehen und kann dann auf verschiedene Art weiterbehandeln. 1. Bei Besprühen mit Reagens A (Mischung gleicher Volumina 0,1 m Benzidinlösung in 50%igem Äthanol und 0,8 n Salzsäure) zeigen Glycin, Alanin, die basischen Aminosäuren u. a. eine blaue, Methionin, Cystein, Tryptophan eine gelbe Farbe. Nach wiederholtem Besprühen nimmt die Intensität der gelben Flecke zu. (Die Farberscheinungen variieren etwas je nach vorhergegangenem Laufmittel.) Besprüht man dasselbe Chromatogramm anschließend mit 5%iger Glycinlösung, so färbt sich der vorher farblose Hintergrund blau und es erscheinen Serin, Threonin und andere Aminosäuren als farblose Aussparungen. Nicht ganz getrennte Aminosäuren können auf diese Art einzeln sichtbar gemacht werden. — 2. Besprüht man das mit Perjodat vorbehandelte Papier mit Reagens B (10 Vol 0,1 m Benzidin in 50%igem Äthylalkohol + 1 Vol 0,2 n Salzsäure + 2—3 Vol Aceton), so erscheinen die Flecke der Oxyaminosäuren, Glucosamin, Tryptophan, Cystein und Methionin farblos auf blauem Grund. — 3. Erwärmt man das mit Kaliummetaperjodatlösung besprühte Papier für 20—30 min auf 50—60° C, besprüht dann mit 5%iger NaJ-Lösung, so bilden Cystein, Cysteinsäure, Cystin, Glucosamin, Histidin braune Flecke, die mit 0,1%iger Stärkelösung blau werden. — 4. Das mit Perjodat besprühte Chromatogramm wird mit einer 4%igen, mit $NaHCO_3$ gesättigten NaJ-Lösung und anschließend mit 0,1%iger Stärkelösung besprüht. Jetzt erscheinen außer den unter 3. angegebenen Aminosäuren auch Methionin, Serin, Threonin und Tryptophan farblos auf blauem Grund. Die R_f-Werte der Aminosäuren in verschiedenen Lösungsmittelgemischen sind in der Arbeit tabellarisch aufgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1501—1502 (1955). Univ. St. Paul, Minn. (USA).

[2] CIFONELLI, J. A., und F. SMITH. Analyst. Chemistry **26**, 1132 (1954); vgl. diese Z. **147**, 222 (1955).

Zur Bestimmung von freien Aminosäuren in biologischem Material geben G. Gorbach, G. Dedic und E. H. Philippi[1] eine Methode zur praktisch quantitativen Eiweißfällung an, die sich entweder der Phosphormolybdänsäure (PMS) oder der Phosphorwolframsäure (PWS) bedient, wobei PMS am meisten befriedigt. PWS hat den Nachteil, daß die basischen Aminosäuren mitgefällt werden, und daß man vor der anschließenden Papierchromatographie[2] des Filtrats das Fällungsreagens mit Bleiacetat entfernen und die dabei mit ausfallenden Aminosäuren mit konz. Ameisensäure aus dem Niederschlag herauslösen muß. Sämtliche Stickstoffkontrollbestimmungen wurden nach Kjeldahl unter Verbesserung der Aufschluß- und Titrationsbedingungen durchgeführt. H. Zimmermann-Telschow

Die quantitative papierchromatographische Bestimmung der Aminosäuren (AS) von Molken-Proteinen beschreiben R. J. Block und K. W. Weiss[3]. β-Lactoglobulin oder α-Lactalbumin werden durch Erhitzen über Nacht mit 6 n Salzsäure unter Rückfluß hydrolysiert. Nur für die Tryptophan-Bestimmung wird die Spaltung mittels Bariumhydroxyd durchgeführt. Die Entwicklung von Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Glycin und Threonin führt man eindimensional mit 72%igem wäßrigem Phenol in Gegenwart von HCN und 0,3% NH_3 durch (Laufstrecke 28 cm). Cystin, Lysin, Histidin, Arginin, Alanin, Tyrosin und Phenylalanin trennt man durch viermal aufeinanderfolgende Entwicklung (je 25 cm Laufstrecke) mit n-Butanol-Essigsäure. Valin, Methionin, Tyrosin, Isoleucin, Leucin und Phenylalanin lassen sich am besten mit dem System Isoamylalkohol-Pyridin-Wasser-Diäthylamin 50 : 50 : 35 : 2 v/v isolieren. Die genaue Beschreibung der Analysentechnik wurde von den Verff. in früheren Arbeiten beschrieben[4]. K. Söllner

W. Klinger[5] macht darauf aufmerksam, daß die *positive Ninhydrinreaktion auf Papierchromatogrammen* von Eiweißhydrolysaten durch reduzierende Stoffe, vornehmlich Zucker, hervorgerufen werden kann, wenn die Laboratoriumsluft durch Ammoniak verunreinigt ist. Dadurch können Aminosäuren vorgetäuscht werden. Bei gleichen R_f-Werten können die reduzierenden Stoffe die Farbintensität der Aminosäureflecken erhöhen und so quantitative Messungen verfälschen.

Die Neutralisationsäquivalente von Aminosäuren, Peptiden und Peptidderivaten lassen sich nach E. Ellenbogen und E. Brand[6] in Proben von 2 bis 10 Mikromolen durch Titration mit Kalilauge in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung scharf bestimmen, wenn man zur Endpunktsfeststellung eines der unten angegebenen Indicatorgemische verwendet, die sich von 45 untersuchten Indicatoren oder Indicatormischungen am besten bewährt haben. Durch die Titrationen werden erfaßt die Carboxyl-, Phenol-, Sulfosäuregruppen, außerdem die HCl-, HBr-, HJ-, H_2SO_4-Gruppen, soweit sie mit α-, δ-, ε-Aminogruppen oder Imidazolgruppen verbunden sind. In Guanidoverbindungen lassen sich die HCl-Gruppen nicht bestimmen. — *Ausführung.* Man versetzt 1 ml Probelösung mit 10 ml absolutem Äthanol

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **301**, 185—190 (1955).

[2] Rockland, L. B., and M. S. Dunn: Science (New York) **109**, 539 (1949); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952).

[3] Arch. Biochem. Biophysics **55**, 315—320 (1955).

[4] Block, R. J.: Analyt. Chemistry **22**, 1327 (1950); vgl. diese Z. **137**, 121 (1952/53). — Block, R. J., and D. Bolling: The Amino Acid Composition of Proteins and Foods. 2nd Ed. C. C. Thomas, Springfield, II, 1951. — Block, R. J., R. le Strange and G. Zweig: Paper Chromatography: A Labor Manual. Academic Press. New York 1952.

[5] Naturwissenschaften **42**, 645 (1955). Univ. Jena.

[6] Analyt. Chemistry **27**, 2007 (1955). Columbia-Univ. New York (USA).

und 5 Tr. Indicator und titriert unter Durchleiten von reinem Stickstoff (um die Luft-Kohlensäure fernzuhalten) mit 0,01 n alkolholischer Kalilauge. Diese wird hergestellt, indem man 0,6 g Kaliumhydroxyd in 100 ml absol. Äthanol löst, die Lösung nach 2 tägigem Stehen in N_2-Atmosphäre vom abgeschiedenen Carbonat abfiltriert und dann mit 9 Vol absol. Äthanol verdünnt. Der Titer der Lauge wird mit Kaliumhydrogenphthalat oder 0,01 n Salzsäure unter den gleichen Bedingungen eingestellt. — *Indicatorgemische.* Es sind Gemische 0,1%iger Lösungen, meist in 95%igem Äthanol. (Ausnahmen sind nachstehend angegeben.) a) 3 ml Phenosafranin in 40%igem Äthanol (PHS) + 4 ml m-Kresolpurpur; b) 3 ml Äthyl-bis-(2,4-dinitrophenyl)-acetat in Methanol (ÄDP) + 1 ml Phenolrot; c) 3 ml ÄDP + 1 ml m-Kresolpurpur; d) gleiche Teile von o-Kresolphthalein und Aminoazotoluol; e) gleiche Teile von Tropäolin 000 und o-Kresolphthalein f) gleiche Teile von PHS und Thymolblau; g) gleiche Teile von ÄDP und Kresolrot. — Gemisch a) wurde meist angewendet und erwies sich stets als brauchbar. H. Freytag

Eine photometrische Mikromethode der Ammoniakbestimmung, besonders in Proteinhydrolysaten, geben F. G. Fischer und H. Bohn[1] an. Die Methode beruht auf dem Diffusionsverfahren und der Farbstoffbildung von Ammoniak mit Ninhydrin in Gegenwart von Cyanid[2], deren optimale Bedingungen ermittelt werden. (Der Cyanidzusatz verhindert vermutlich eine Autoxydation des aus Ninhydrin und Ammoniak sich bildenden Zwischenprodukts der Farbstoffbildung.) Ammoniak wird durch Magnesiumoxyd verdrängt, und ein Zusatz von Kochsalz verringert u. a. die Wasserdampftension, wodurch unliebsame Wasserkondensation an der Gefäßwand vermieden wird. — *Ausführung.* Wenn mehr als 1 ml Analysenlösung zur Verfügung stehen, pipettiert man 100 μl in ein Erlenmeyer-Kölbchen von 15 ml Inhalt und fügt 400 μl Wasser zu. Soll wenig verbraucht werden, pipettiert man je 10—20 μl auf vorgezeichnete, flächengleiche Stücke Filtrierpapier (2×1,5 cm Whatman Nr. 1), trocknet mit warmer Luft (Föhn) und übergießt sie im Kölbchen mit 600 μl Wasser. In das Kölbchen wirft man eine Magnesiumoxyd-Natriumchlorid-Tablette (5 Gew.-Tle. NaCl + 1 Gew.-Tl. MgO, fein gepulvert, gemischt und zu Tabletten von 0,15 g gepreßt), verschließt sofort und bringt durch vorsichtige Bewegung die Tablette zum Zerfall. Als Verschluß dient ein Gummistopfen, der im unteren Drittel zentral gebohrt ist und einen Glasstab trägt, an dessen unterem Ende ein Glasnäpfchen angeschmolzen ist. In dem Näpfchen befindet sich 1 Tropfen 0,5 n Schwefelsäure. Der Abstand zwischen Säure und Bodenflüssigkeit soll nicht größer als 1 cm sein. Man läßt 15—20 Std bei Raumtemperatur stehen. Dann nimmt man die Glasstäbe aus den Stopfen und bringt sie mit der Schwefelsäure in Reagensgläser, die 1 ml einer frisch hergestellten Mischung von 50 ml 0,2 m Citratpufferlösung p_H 5,0 und 0,35 ml 0,01 m KCN-Lösung enthalten. Nach Zugabe von 1 ml 1%iger Ninhydrinlösung in Methylcellosolve bringt man die Reagensgläser gleichzeitig für 35 min in ein lebhaft siedendes Wasserbad, kühlt 5 min mit kaltem Wasser, setzt 5 ml Methanol-Wassergemisch (3:2 Vol) zu und mißt bei 570 mμ in der 10 mm-Küvette. Gleichzeitig laufen Leerwert- und Eichbestimmungen mit, etwa folgendermaßen: a) Lösungen mit den Schwefelsäuretropfen aus Kölbchen mit Analysenflüssigkeit, b) 6 dazugehörige Leerwerte aus Kölbchen mit Wasser allein, c) 6 Eichlösungen mit bekannten Ammoniumchloridmengen (in erwarteter Größenordnung im Verhältnis 1 : 4 oder 1 : 8), d) 6 dazugehörige Leerwerte mit Reagenslösungen allein. Zur Aufstellung der Eichkurven werden von den Extinktionen der Eichlösungen (c) die der Reagenslösungen (d)

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **302**, 278—282 (1955); Univ. Würzburg.

[2] Cocking, E. C., and E. W. Yemm, Biochemic. J. 58 (Proc.) XII (1954); vgl. diese Z. **147**, 211 (1955).

abgezogen; von den Extinktionen der Analysenlösungen (a) werden die der Leerwerte (b) abgezogen. Bei einiger Übung erübrigt sich die Selbstkontrolle. Durch Zusammengießen der Inhalte zusammengehöriger Reagensgläser nach der Farbentwicklung und Verdünnen mit Methanol-Wasser verringert sich die Zahl der Messungen, ohne die Genauigkeit zu beeinträchtigen. Bei der Untersuchung von NH_4Cl-Lösungen mit 1,70 μg bzw. 3,60 μg N werden gefunden 101,0% mit 2,5% Abweichung bzw. 99,5 % mit 1,9 % Abweichung.

Die Ultrarotspektren der 3-Phenyl-2-thiohydantoine von 22 Aminosäuren und die Anwendung dieser Derivate zur *N-Endgruppenbestimmung von Peptiden* geben L. K. Ramachandran, A. Epp und W. B. McConnel[1] an. Die Phenylthiohydantoine der Aminosäuren stellen die Verff. nach P. Edman[2] dar, die der Oxyaminosäuren nach V. M. Ingram[3]. Für Asparagin und Glutamin wird ein schonenderes Verfahren angegeben, da bei der Methode von Edman die entsprechenden Derivate von Asparaginsäure und Glutaminsäure entstehen. Die Eignung des Verfahrens zur N-Endgruppenbestimmung wird an folgenden Peptiden gezeigt: *D,L-Alanylglycylglycin, L-Leucylglycin, D,L-Phenylalanylglycin, D,L-Histidylhistidin* und *γ-Glutaminylcysteinylglycin (Glutathion)*. Die Umsetzung der Peptide mit Phenylisothiocyanat erfolgt in 50% Pyridin bei p_H 8,6. Ringschluß und Abspaltung der N-Endgruppe als Phynylthiohydantoin geschieht mit wasserfreiem Nitromethan-HCl nach P. Edman[4]. Die Peptide müssen in Mengen von 10—20 mg vorliegen, ein Versuch mit kleinerer Menge, 2,7 mg, schlug fehl. Die Ultrarotspektren müssen im Original eingesehen werden.

G. Kainz und F. Schöller[5] geben ein Verfahren an, um die häufig auftretenden positiven oder negativen Fehler bei der *Bestimmung der endständigen primären Aminogruppe von Polypeptiden mit salpetriger Säure.* zu vermeiden. Die positiven Abweichungen lassen sich durch anfänglich niedrigere Nitritkonzentrationen sowie Jodidzugabe vermeiden. Tyrosin muß vorher bromiert werden. Beruhen die negativen Abweichungen auf Schwerlöslichkeit des Peptids, läßt sich der Fehler durch Erwärmen mit kochendem Wasser vermeiden. Säureamidgruppen verhalten sich bis auf Glutamin nahezu negativ. Zur *Bestimmung* wird die Apparatur von G. Kainz[6] benutzt. 5—50 mg Substanz löst oder suspendiert man in 2 ml Eisessig + gesättigter 40%iger Natriumacetatlösung im Verhältnis 1 : 1. Dann tropft man in das mit Glasperlen beschickte U-Rohr gesättigte, wäßrige Natriumthiosulfatlösung ein und füllt den während der Bestimmung mit Eis zu kühlenden Wäscher mit frisch bereiteter Lösung von 7,5%iger Natriumbromatlösung + 50 Vol-%iger Schwefelsäure zu gleichen Teilen. Nach Anschließen des Reaktionskölbchens leitet man 5 min einen raschen CO_2-Strom durch bis zum Auftreten von Mikroblasen im Azotometer. Zur Desaminierung, die von 5 zu 5 min verfolgt wird, läßt man 1 ml 5%ige Nitritlösung (bei Glycylpeptiden 1%ige Nitritlösung) und 5 ml 40%ige Kaliumjodidlösung einfließen. Nach 15 min erhitzt man 1 min mit kochendem Wasser. In der 30. Minute setzt man 2 ml 30%ige Nitritlösung zu und erhitzt zur Kontrolle in der 45. Minute und bei schwer löslichen Peptiden in der 55. Minute

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1734—1737 (1955). Prairie Regional Lab., Saskatoon, Sask. (Canada).

[2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 277 (1950).

[3] J. chem. Soc. (London) **1953**, 3717.

[4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 283 (1950).

[5] Biochem. Z. **327**, 292—295 (1955). Univ. Wien.

[6] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 349; vgl. diese Z. **146**, 43 (1955).

noch einmal. Der Blindwert, der wie oben je Charge Nitrit bestimmt wird, 2% Volumenkorrektur nach PREGL und für jedes Erhitzen 0,001 ml Stickstoff/mg Einwaage sind abzuziehen. E. MÜLLER, Würzburg

Nachweis und Bestimmung von Cystein in Wolle mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) schildern H. ZUBER, K. TRAUMANN und H. ZAHN[1]. Durch Umsatz des Proteins aus verschieden behandelter Wolle mit FDNB werden die freien SH-Gruppen ohne Nebenreaktionen glatt erfaßt. Es kommt nicht zur Bildung von Disulfiden. — *Methode.* 1 g Wollgarn wird mit 1 g FDNB in 100 ml Acetatpuffer (p_H 5,2) bei 60° C unter Rühren 3 Std umgesetzt; die Lösung wird abgegossen und der Rückstand nochmals bei 60° C 3 Std dinitrophenyliert. Dann werden die Garne mit dest. Wasser gespült und mit 0,1 n Salzsäure[2] bei 20° C 10—12 Std behandelt, hernach mit Aceton im Soxhlet extrahiert und 2 Std bei 105° C getrocknet. Etwa 200 mg der dinitrophenylierten Wollprobe werden mit 2 ml 6 n Salzsäure bei 105° C im geschlossenen Röhrchen 15—20 Std hydrolysiert. Das Hydrolysat wird filtriert, Filtrat und Waschwässer werden im Vakuum zur Entfernung von Salzsäure wiederholt eingeengt; der Rückstand wird mit 2 ml Wasser aufgenommen. Zur Elektrophorese in dem Apparat von WERNER-WESTPHAL[3] verwendet man 0,1 ml Hydrolysat, Ameisensäure-Essigsäure (p_H 1,93) als Puffer und arbeitet bei —5° C mit 6000 V und 6—8 Milliamp. Nach 180 min wird die Elektrophorese abgebrochen. Nach 4 -5 Std Trocknen lokalisiert man mittels UV-Licht das S-DNP Cystein, zerschneidet das umrandete Feld fein, extrahiert es unter Erwärmen mit 2—3 ml 0,03 n Salzsäure, saugt ab und photometriert bei 320—340 mμ gegen einen Papierblindwert im Unicam Spektrophotometer Sp 500. Zur Eichung dient eine S-DNP-Cysteinlösung bekannter Konzentration. Der Gesamtfehler der Methode beträgt etwa 32—34% bei Anwesenheit von rund 32 μg S-DNP-Cystein. Es wurden entsprechende Korrekturfaktoren eingeführt. HILDEGARD ZIMMERMANN-TELSCHOW

Eine photometrische Bestimmungsmethode für Lanthionin und ein Trennungsverfahren der *L*- und meso-Stereoisomeren geben S. BLACKBURN und G. R. LEE[4] an. Die Lanthioninbestimmung beruht auf der Tatsache, daß diese Aminosäure im Gegensatz zu fast allen anderen bis auf Prolin, Lysin und Cystin bei p_H 1 mit Ninhydrin einen Farbkomplex bildet. Dieser weist bei 362 und 455 mμ Absorptionsmaxima auf, von denen das Maximum bei 455 mμ zur Messung geeignet ist. 1 ml der Untersuchungslösung, die nicht mehr als 45 μg Lanthionin enthalten soll, wird mit 1 ml Eisessig und 1 ml Ninhydrinlösung (2,5 g Ninhydrin in einer Mischung aus 40 ml 6 m Phosphorsäure und 60 ml Eisessig) in einem Stopfenreagensglas versetzt und 10 min in einem stark siedenden Wasserbad erhitzt. Danach fügt man 2 ml Essigsäure zu und mißt bei 455 mμ gegen einen Blindwert, der bei Elution aus 1 ml des benutzten Puffers besteht. Die Trennung des Lanthionins von anderen Aminosäuren erfolgt an einer Dowex 50-Säule (100 × 0,9 cm) nach S. MOORE und W. H. Stein[5], aber mit einer Pufferlösung von p_H 3,42 und ohne Thiodiglycol. Infolgedessen können die drei oben angeführten, ebenfalls reagierenden Aminosäuren bei der Bestimmung nicht stören. Mit einer 300 × 1,0 cm Dowex 50-Säule ist es möglich, meso- und *L*-Lanthionin vollkommen zu trennen. Die Ultrarotabsorptionskurven der beiden Stereoisomeren sind angegeben. E. MÜLLER, Würzburg

---

[1] Z. Naturforsch. **10** b, 457—462 (1955). Univ. Heidelberg.
[2] FRITZE, E. R., u. H. ZAHN: Biochem. Z. **327**, 126 (1955).
[3] WERNER, G., u. O. WESTPHAL: Angew. Chem. **67**, 251 (1955).
[4] Analyst **80**, 875—879 (1955). Wool Industries Res. Assoc., Leeds 9 (England).
[5] J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952).

Die colorimetrische Ermittlung und Bestimmung von Tryptophan von H. N. Antoniades[1] beruht auf der Farbreaktion von Tryptophanlösung mit Cer(IV)-sulfat in Schwefelsäure. — *Cer(IV)-sulfatreagens.* 34 g Cer(IV)-sulfat werden in 28 ml konz. Schwefelsäure + 500 ml Wasser gelöst und mit weiteren 500 ml Wasser versetzt. — *Bestimmung.* Man überschichtet 1 oder 2 ml Reagens im Reagensglas vorsichtig mit 1 ml der neutralen Probe und läßt kurze Zeit stehen. Wenn mindestens 2 mg Tryptophan in 100 ml Probe zugegen sind, entsteht ein roter Ring. Eine Verdünnungsserie der neutralen Probe wird obiger Reaktion unterworfen, gleichzeitig mit einer Verdünnungsreihe aus einer Tryptophan-Standardlösung (0,100 g Tryptophan mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt). Dann berechnet man den niedrigsten Tryptophangehalt in der Vergleichslösung, der gerade noch sichtbare Ringbildung zeigt und setzt diesen dem Tryptophangehalt derjenigen Verdünnung der Probelösung gleich, die ebenfalls gerade noch die Ringbildung zeigt. Verschiedene andere organische Verbindungen geben unter fast gleichen Bedingungen ebenfalls die Farbreaktion[2], sie sind aber in Proteinhydrolysaten nicht enthalten. Cystein stört. Da nur freies Tryptophan erfaßt werden kann, müssen Proteine vorher nach üblichen Methoden hydrolysiert werden. H. Zimmermann-Telschow

Zum Nachweis von Tryptophan, Tyrosin und Oxyprolin in der Papierchromatographie verwendet K. V. Giri[3] die von H. Tauber[4] vorgeschlagene Reaktion mit *Perchlorsäure*, bei welcher die obengenannten Aminosäuren fluorescierende Verbindungen bilden, die im UV-Licht leicht nachgewiesen werden können. Die Nachweisgrenze beträgt für Tryptophan 1 μg, für Tyrosin nach vorhergehender Behandlung mit Ammoniakdampf 1 μg, für Oxyprolin 2 μg. — *Nachweis von Tryptophan.* Das mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) entwickelte Chromatogramm der Aminosäuren wird in eine Lösung von 20 ml 60%iger Perchlorsäure in 100 ml absolutem Alkohol getaucht und dann 10 min bei 60° C getrocknet. Tryptophan erscheint im UV-Licht als intensiv gefärbtes gelbgrünes Band. — *Nachweis von Tyrosin und Oxyprolin.* Das entwickelte Chromatogramm wird zuerst mit einer 0,2%igen Lösung von Ninhydrin in Aceton behandelt und 10 min bei 60° C getrocknet. Anschließend folgt die Behandlung mit Perchlorsäure wie oben angegeben. Tyrosin erscheint im sichtbaren Licht intensiv gelb, im UV-Licht strahlend rot gefärbt. Oxyprolin zeigt eine hellrote Farbe im sichtbaren und eine rötlich-braune bis strahlend rote Farbe (je nach Konzentration) im UV-Licht. Alle anderen Aminosäuren zeigen keine Färbungen oder Fluorescenzen. Hildegard Pluskal

Die Reaktion von l-Histidin mit d-Glucose wurde von S. Lewin[5] unter aeroben und anaeroben Bedingungen untersucht. Die Untersuchungen erstreckten sich über Konzentrationen von m/15 bis m/62,5 l-Histidin und bis zu 1,2 m d-Glucose über einen p_H-Bereich von 5—9 und Temperaturen von 20°, 30°, 40° und 50° C. Sobald man Glucose und Histidinlösung mischt, sinkt der p_H-Wert auf einen ersten konstanten Wert, der bei 20° C nach einer Woche und bei 50° C nach weniger als 2 Std erreicht wird. Die Beständigkeitsdauer dieses konstanten p_H-Wertes ist um so kleiner je höher die Temperatur ist (4 Wochen bis 5 Std). Es tritt dann ein weiterer Abfall bis zu einem zweiten konstanten p_H-Wert ein, bei dem sich eine Braunfärbung entwickelt, die mit der Zeit zunimmt. Vertiefung der Farbe wird auch durch Er-

[1] Chemist-Analyst **44**, 78, 84 (1955). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).

[2] Antoniades, H. N.: Chemist-Analyst **44**, 34 (1955); vgl. diese Z. **150**, 228 (1956).

[3] Naturwissenschaften **43**, 18 (1956). Indian Inst. of Sci., Bangalore (Indien).

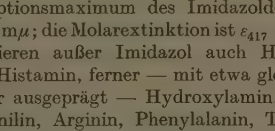
[4] J. biol. Chemistry **177**, 337 (1949).

[5] Biochemic. J. **61** (Proc.), XXV (1955). South-West Essex Techn. Coll., London, E. 17

höhung des anfänglichen p_H-Wertes sowie Steigerung der Glucosekonzentration verursacht. Unter aeroben Bedingungen ist die Färbung weniger intensiv als unter anaeroben. Bei Aufbewahrung des Glucose-Histidingemisches unter 0° C wurde sogar nach 8 Monaten noch keine Braunfärbung festgestellt. Bei höheren Temperaturen konnten mehrere aufeinanderfolgende beständige p_H-Stufen gefunden werden. Bei p_H 8—9 scheint sich ein Glucosemolekül mit einem Histidin-Anion zusammenzulagern.

Zur Bestimmung von Histidin auf Grund einer Modifikation der Knoopschen Reaktion verfährt man nach A. Hunter[1] wie folgt: Man versetzt 5 ml der Probelösung, die am besten 0,12—0,28 mg, höchstens aber 0,33 mg Histidin enthalten soll, in einer graduierten, 20 ml fassenden Proberöhre mit 0,5 ml 2 n Schwefelsäure und temperiert auf 25° C. Darauf fügt man in verdunkeltem Raum 0,25 ml Bromlösung (s. unten) zu und läßt in völliger Dunkelheit im Thermostaten (25° ± 0,2° C) 2,5 Std stehen. Hierauf entfernt man das überschüssige Brom mit 0,2 ml Arsenitlösung (3 g As_2O_3 + 10 ml 10%ige Natronlauge in 100 ml) und kann nun am Licht weiterarbeiten. Man versetzt mit 1,2 ml Kupferreagens, verdünnt mit Wasser von 10° C auf 10 ml und photometriert nach 15 min mit Filter 540 (Evelyn-Colorimeter). Der Temperatureinfluß auf die Farbintensität ist sehr groß. Daher ist genaue Temperaturkontrolle notwendig. — *Die Bromlösung* wird nach einer neuen Mitteilung von A. Hunter[2] hergestellt, indem man 0,5 ml Brom in einem Gemisch von 50 ml tert.-Butylalkohol + 50 ml 0,6%iger wäßriger Kaliumbromidlösung löst. Das Reagens ist bei Lichtausschluß im Kühlschrank 4—5° C etwa 1 Monat haltbar. — *Kupferreagens.* Man versetzt 90 ml Wasser mit 2,1 ml Eisessig, gibt 0,26 ml 1%ige Kupfersulfatlösung zu, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und löst in der Flüssigkeit 100 g krist. Natriumacetat ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O$). Das Gesamtvolumen beträgt dann 172 ml. Hildegard Zimmermann-Telschow

Über eine empfindliche und selektive Methode zur colorimetrischen Bestimmung des Histidins und einiger verwandter Imidazolderivate berichtet R. W. Cowgill[3]. Verfahrensgrundlage ist der Abbau des Imidazolringes nach E. Bamberger[4], der insofern modifiziert ist, als an Stelle von Benzoylchlorid p-Nitrobenzoylchlorid verwendet wird. Die Reaktion führt in schwach alkalischer Lösung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ameisensäure zum 1,2-Di-(p-nitrobenzamido-)-äthylen (I), dessen gelbe Färbung die colorimetrische Erkennung von 0,1 μMol Histidin bzw. die spektralphotometrische Bestimmung von 0,025 μMol Histidin ($\sim 4\,\mu g$)



I

noch zuläßt. Das Absorptionsmaximum des Imidazolderivates liegt in wäßrig-alkalischer Lösung bei 417 mμ; die Molarextinktion ist $\varepsilon_{417} = 1{,}104 \cdot 10^4$ [1/Mol · cm]. In analoger Weise reagieren außer Imidazol auch Histidin, Phthalylhistidin, Histidinmethylester und Histamin, ferner — mit etwa gleicher Empfindlichkeit — Hydrazin und — weniger ausgeprägt — Hydroxylamin. Sehr viel schwächer reagieren Benzimidazol, Anilin, Arginin, Phenylalanin, Tryptophan und Tyrosin. Folgende Verbindungen geben keine Reaktion: 1-Methylimidazol, die in 4- oder 5-Stellung mit Brom, Chlor, Methoxyl, Aldehyd, Carboxyl oder Carbonsäuremethyl-

[1] J. biol. Chemistry **196**, 589 (1952). Hosp. f. Sick Children, Toronto (Canada).
[2] J. biol. Chemistry **216**, 391—394 (1955).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 1521—1523 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).
[4] Liebigs Ann. Chem. **273**, 267 (1893).

ester substituierten Imidazole, ferner 2,4,5-Tribrom- und 2,4,5-Trimethylimidazol, Pilocarpin, Pyridin, Phenol und Ammoniak. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Probe von 1 ml bringt man in ein kalibriertes Colorimeterrohr, gibt 0,1 ml einer 1 m Natriumhydrogencarbonatlösung und dann 5 ml einer 0,06 molaren Lösung von p-Nitrobenzoylchlorid in Aceton hinzu, mischt gut durch und läßt 10 min bei Zimmertemperatur stehen. Danach versetzt man mit 2 ml 1 n Natronlauge und läßt nach kurzem, kräftigem Schütteln noch 5 min stehen. Schließlich verdünnt man mit Wasser auf 10 ml und mißt die Farbintensität bzw. die Extinktion in einem Colorimeter bzw. Spektralphotometer. Die relative Standardabweichung beträgt etwa 5%.

H. Specker

Die polarographische Bestimmung von Histidin kann nach P.-E. Wenger, D. Monnier und S. Faraggi[1] durchgeführt werden, indem man das Histidin zunächst mit Dinitrofluorbenzol in Natriumhydrogencarbonatlösung in das Didinitrophenyl-histidin überführt, welches in 0,05 m Natriumhydrogencarbonatpufferlösung von p_H 10 ein gut ausgeprägtes Dreistufenpolarogramm zeigt (t = 2,94 sec, m = 2,72 mg/sec, 17 cm Hg-Säule). Alle Stufen sind bis zu Gehalten von 5 mg je 10 ml ($1{,}05 \cdot 10^{-3}$ m) der Konzentration linear proportional. Bei Gehalten von über 1,6 mg/10 ml ist ein Zusatz von 4 Tropfen einer 0,2%igen Lösung von Polyvinylalkohol erforderlich. Die Lösungen müssen mit Wasserstoff sauerstofffrei gemacht sein. Die p_H-abhängigen Halbstufenpotentiale liegen (p_H 10) bei —0,54, —0,72 und —0,84 V. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 1 μg/ml. Unter Berücksichtigung der früher beschriebenen polarographischen Bestimmung von Dinitrofluorbenzol[2] kann die Histidinbestimmung auch auf der Analyse des Dinitrofluorbenzol-Überschusses bei Herstellung der Nitroverbindung aufgebaut werden, wenn der Überschuß mit Äther extrahiert, der Extrakt abgedampft und der Rückstand in der Pufferlösung aufgenommen wird. 10 μg Histidin sind auf diese Weise noch bestimmbar. Der Analysenfehler liegt je nach Menge zwischen 0,5 und 10%.

K. Cruse

Eine enzymatische Bestimmungsmethode der L-Asparaginsäure gründen G. Pfleiderer, W. Gruber und Th. Wieland[3] darauf, daß die L-Asparaginsäure durch die Glutamat-Oxalacetat-Transaminase mit α-Ketoglutarsäure quantitativ zu Glutaminsäure und Oxalessigsäure umgesetzt wird. Diese Reaktion verläuft quantitativ, wenn man die Oxalessigsäure mit Äpfelsäuredehydrase und Dihydrodiphosphopyridinnucleotid (DPNH) laufend als Äpfelsäure entfernt. Die Abnahme der DPNH-Konzentration, die sich leicht spektrophotometrisch verfolgen läßt, ist ein Maß für die L-Asparaginsäuremenge. Wegen seiner hohen Spezifität eignet sich das Verfahren besonders zur Asparaginsäurebestimmung in Eiweißhydrolysaten. — *Ausführung.* Man mischt 0,1 ml der neutralisierten L-Asparaginsäurelösung (10 bis 120 μg Asparaginsäuregehalt) mit 0,1 ml DPNH-Lösung (Gehalt $9 \cdot 10^{-7}$ Mol DPNH). 0,02 ml Äpfelsäuredehydrase (1600 Einheiten/ml; durch mehrfache Ammoniumsulfatfraktionierung aus Rinderherzextrakt gewonnen), 0,03 ml Aspartat-Oxalacetat-Transaminase (16 Einheiten/ml; nach D. E. Green, L. F. Leloir und V. Nocito[4] erhalten) und 1,7 ml 0,03 m Phosphatpuffer (p_H 7,4), mißt den Nullwert der Extinktion und bringt die Reaktion mit 0,05 ml 0,1 m α-Ketoglutarsäurelösung in Gang. Nach 10 min ist die Asparaginsäure umgesetzt. Man mißt die Extinktion bei 366 mμ und verfolgt weitere 5 min den verbleibenden Gang. — Die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 293—299 (1955). Univ. Genf (Schweiz).

[2] Wenger, P.-E., D. Monnier und S. Faraggi: Anal. chim. Acta **13**, 89 (1955); vgl. diese Z. **150**, 390 (1956).

[3] Biochem. Z. **326**, 446—450 (1955). Univ. Frankfurt/M.

[4] J. biol. Chemistry **161**, 559 (1945).

Eiweißhydrolysate werden durch Erhitzen mit der 200fachen Menge halb konzentrierter Salzsäure auf 100° C (über Nacht), Abdampfen der Salzsäure und Aufnehmen in Pufferlösung hergestellt.

Zur Bestimmung von Glutathion (GSH) versetzt man nach TH. WIELAND, K. DOSE und G. PFLEIDERER[1] eine Lösung von Methylglyoxal und (GSH) in 0,067 m Phosphatpuffer von p_H 6,3 mit gereinigter Glyoxalase I aus Hefe[2]. Es entsteht in wenigen Minuten quantitativ S-Lactoyl-Glutathion, dessen Konzentration durch Bestimmung der Extinktion im UV-Spektrophotometer bei 240 mμ gemessen werden kann (5 μg S-Lactoyl-GSH/ml sind noch zu erfassen). Bei Blut- und Organextrakten stört eine vorhergehende Enteiweißung mit Perchlorsäure oder Trichloressigsäure nicht. Die Bestimmung ist für Glutathion spezifisch.
H. CARLS

Eine spezifische polarographische Reaktion von Serumalbumin beschreibt K. MARHA[3]. Durch Spuren höherer Fettsäuren, ihrer Salze und Methylester sowie der Alkohole mit 8—18 C-Atomen wird der zweite Teil der Doppelstufe von Albumin in BRDIČKA-Lösung weitgehend unterdrückt. Bei Globulin und Fibrinogen zeigt sich dieser Effekt nicht. Die Gegenwart dieser Eiweißkörper stört auch die Albuminreaktion nicht. Säuren und Alkohole mit bis zu 4 C-Atomen sind wirkungslos. Der Mechanismus der Reaktion und ihre Anwendbarkeit zur Albuminbestimmung in einem Eiweißgemisch sollen noch untersucht werden. H. FREYTAG

Eine differenzierte, zeitliche Titration von Proteinen gibt G. BECK[4] als erweiterte Titrationsmöglichkeit der von ihm schon früher beschriebenen[5] Eiweißtitration mit Kaliumkupfer(III)-tellurat an. Versetzt man Eiweißlösungen, die 40—60 mg Protein enthalten, nacheinander immer wieder mit 0,2 ml n/150 Kaliumkupfer(III)-telluratlösung und mißt jedesmal mit der Stoppuhr die Zeit des Farbumschlages von Violett (Biuret) zu Blau, so erhält man für verschiedene Eiweißkörper (Casein, Albumin, Globulin) charakteristische Kurven. Die Albumin- und Globulinkurven von Diabetikern weichen von Normalkurven ab. Bei der Reaktion handelt es sich um oxydative Sprengung von Peptidbindungen, die hier stufenweise wahrscheinlich ganz bestimmte Bindungen erfaßt. Spuren Hämoglobin beschleunigen die Reaktion. Im ganzen benötigt man etwa 25 ml Titrationsflüssigkeit. Einer Titrationszeittabelle für Casein, normales Serumalbumin und Diabetikerglobulin sowie Titrationskurven sind angegeben. E. MÜLLER, Würzburg

Eine Apparatur zur elektrodialytischen Trennung von Proteinen beschreibt D. J. R. LAURENCE[6]. Die Apparatur ist ähnlich konstruiert wie andere für diese Zwecke angegebene Vorrichtungen. Das Wesentliche ist, daß die mittlere, das Untersuchungsmaterial enthaltende Kammer von den beiden angrenzenden Kammern, die zur Aufnahme der Fraktionen dienen, durch Whatman-Filterpapier Nr. 50 getrennt sind. Die beiden endständigen, die Elektroden tragenden Kammern, sind von den „Fraktions"-kammern durch Cellophan getrennt. Die Kammern der

[1] Biochem. Z. **326**, 442—445 (1955). Univ. Frankfurt/M.

[2] Dargestellt nach TH. WIELAND und H. KÖPPE: Liebigs Ann. Chem. **581**, 1 (1953).

[3] Chem. Listy **49**, 1896—1897 (1955) [Tschechisch]. Inst. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Prag.

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 977—981. Univ. Bern (Schweiz).

[5] Siehe dazu Beck, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 1, 152 (1951); **39**, 22 (1952); **40**, 258 (1953); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 241 (1953); vgl. diese Z. **136**, 54 (1952); **139**, 123 (1953); **142**, 67 (1954); **146**, 147 (1955).

[6] Biochemic. J. **62**, 36P (1956). Postgrad. Med. School, London (England).

Apparatur bestehen aus „Perspex", jede Kammer ist 0,6 cm lang und trägt seitlich ein Füllungsloch mit einem Durchmesser von 0,4 cm. Bei Gebrauch steht der Apparat senkrecht, die obere „Fraktions"-kammer enthält Pufferlösung, die untere ebenfalls, aber mit einem Zusatz von 15% Glycerin. Einzelheiten müssen im Original, dem keine Zeichnung beigefügt ist, eingesehen werden. E. Müller, Würzburg

Bei der Veraschung der Proteine mit Salpetersäure unter den Versuchsbedingungen der Chloridbestimmung nach D. D. van Slyke[1] konnten E. Schütte und L. Kiesow[2] *Blausäurebildung* bei Substanzen feststellen, die L-Tyrosin, DL-Tryptophan und Phenol enthalten. Die dadurch bedingten Fehler können sehr erheblich sein. Verff. errechnen am Beispiel des Caseins einen Fehler von 63%. Die Blausäurebildung ist unabhängig vom Gesamtstickstoffgehalt. Bei der von F. W. Sundermann und P. Williams[3] abgeänderten van Slykeschen Methode tritt ebenfalls HCN-Bildung auf, deren Menge bei Tryptophan und Tyrosin von der Dauer der alkalischen Vorbehandlung abhängt. Hildegard Pluskal

Elektrophorese von Serumproteinen. N. Ressler und S. D. Jacobson[4] verwenden zur Elektrophorese von Serumproteinen auf Viscosefilm eine Plexiglasapparatur üblicher Art mit Platinelektroden in Labyrinthkammern und einer Glasplatte (4,7×25 cm) als Unterlage für den Film. Vorschrift zur *Anfertigung des Films*: 0,13 g Agar werden mit 100 ml Barbituratpufferlösung von p_H 8,6 (Ionenstärke 0,05) erwärmt und 1 min im Sieden gehalten. Dann werden 0,028 g Methylcellulose zugefügt. Die noch heiße Lösung wird auf die Glasplatte gegossen. — Die Verbindung des Films erfolgt durch Papierstreifen. Die Probe wird, in Filterpapier aufgesogen (4×10 mm), aufgelegt. Die Kammer wird mit feuchtem Löschpapier bedeckt. Mit 100 V entsprechend 3 Milliamp. wird 16 Std elektrolysiert. Zur Identifizierung kann entweder ein gedämpfter Papierstreifen aufgelegt und zusammen mit dem Film bei 120° C getrocknet und schließlich für sich in üblicher Weise weiter behandelt werden; oder es wird der Film für sich getrocknet, in alkoholischer Bromphenolblaulösung gefärbt, kurz mit 1%iger Essigsäurelösung gewaschen, wieder getrocknet (alles auf der Glasplatte!) und schließlich im Densitometer durchgemessen. Die Beweglichkeiten im Agar-Film sind denen in Filterpapier vergleichbar.

J. R. Walsh, F. L. Humoller und A. L. Dunn[5] haben in einer Reihe systematisch vergleichender Versuche *beste Bedingungen für die quantitative Serumanalyse durch Papierelektrophorese* festzulegen versucht. In üblicher Weise wird bei allen Versuchen horizontal mit 2,5 cm breiten und 37 cm langen Streifen (Whatman Nr. 1) mit 0,05 m Veronalpufferlösung vom p_H 8,6 gearbeitet und jeder Streifen vor Aufbringen des Serums (4—8 μl) etwa 1 Std unter Stromfluß äquilibriert. Die Serumprobe wird dann 18 Std elektrolysiert. Gefärbt wird I: 20 min mit 1%iger Bromphenolblaulösung in 95%igem Äthanol (mit Sublimat gesättigt); mit 0,5%iger Essigsäure (p_H 3) wird viermal je 10 min gewaschen; II: nach W. Grassmann und K. Hannig[6] mit Amidoschwarz 10B; III: nach G. Korver[7] mit Azocarmin

[1] J. biol. Chemistry **58**, 523 (1923/24).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **302**, 96—101 (1955). Freie Universität Berlin.

[3] J. biol. Chemistry **92**, 99 (1931).

[4] Science (Lancaster, Pa.) **122**, 1088—1089 (1955). Wayne County General Hospital, Eloise, Michigan (USA).

[5] J. Lab. clin. Med. **46**, 772—780 (1955). Veterans Administration Hospital, Omaha, Neb., (USA).

[6] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **140**, 293 (1953).

[7] Klin. Wschr. **1950**, 693.

und IV: nach J. H. QUASTEL und S. F. VAN STRATEN[1] mit Solvay-Purpur. Die getrockneten Streifen werden zunächst direkt ohne Eluieren auf ihre Absorption untersucht. Dann wird eluiert (I und IV mit 0,1%iger Sodalösung, II und III mit 0,1 n Natronlauge) und photometriert (I bei 590, IV bei 585, III bei 530 und II bei 625 mμ). Trotzdem die Reproduzierbarkeit erwiesen ist und die Eluate so ausreichend verdünnt sind, daß das BEERsche Gesetz erfüllt ist, wird festgestellt, daß die Farbstoffaufnahme nur bei geringen Albumingehalten diesem proportional ist. Durch längeres Färben wird keine Besserung erzielt. Wird mit Acetatpufferlösung von p_H 5 gewaschen, so ist die Farbstoffaufnahme deutlich geringer (um 50%), bei γ-Globulin beträgt sie sogar nur 33%, d. h. es tritt dann eine Verschiebung der Relativwerte auf. Vergleiche zwischen mit I, II und III gefärbten von an der gleichen Probe aufgenommenen Pherogrammen bestätigen, daß unabhängig von der Färbemethode aber nur bei gleicher Auswertemethode übereinstimmende Ergebnisse (± 5%) erhalten werden. Im übrigen haben auch die Direkt-Absorptionsmessungen bestätigt, daß die Farbstoffaufnahme der Proteinkonzentration nicht proportional ist. Die Messungen an den Eluaten sind zuverlässiger. K. CRUSE

R. J. SLATER[2] gibt *eine modifizierte Zonenelektrophorese zur Bestimmung der Serumeiweißkörper in Verbindung mit immunologischer Austestung* an. Verf. verwendet zur Zonenelektrophorese die Methode von P. GRABAR und C. WILLIAMS[3], jedoch mit Kartoffelstärke als Trägersubstanz, da es dann nicht zur Adsorption von γ-Globulin kommt, wie es bei Agar der Fall ist. Nach Abschluß der Trennung wird der Stärkeblock der Länge nach in 2 gleiche Teile geteilt. Eluate aus 1 cm Segmenten der einen Hälfte werden elektrophoretisch ausgewertet. Die andere Hälfte wird mit einem Agarstreifen aus 1%iger Lösung versehen, der längs verläuft und 1,5 cm seitlich der Stärke eine Rinne aufweist, in die γ_2-Globulinantiserum pipettiert wird. Antigen und Antikörper diffundieren im Agar gegeneinander und erzeugen weiße Präcipitinbanden, die ausgewertet werden. Dabei zeigt nicht nur γ_2-Globulin die Präcipitinreaktion (~ 75—85%), sie ist auch im Gebiet von β- und α_2-Globulin positiv. Einzelheiten sowie Ergebnisse auch an pathologischen Seren mögen im Original eingesehen werden. E. MÜLLER, Würzburg

E. B. M. DE JONG[4] hat folgende neue *Vorschrift zur genauen Auswertung von Proteinpherogrammen* angegeben und an über 40 Serumproben erprobt: Zur Färbung der Flecken wird Amidoschwarz 10 B verwendet, da es unabhängig von der Auswaschmethode ein konstantes Bindungsverhältnis mit verschiedenen Eiweißfraktionen besitzt. Der trockene Streifen wird 30 min in einer Lösung von 500 mg Amidoschwarz in einem Eisessig-Methanol-Wassergemisch 10 : 40 : 50 angefärbt. Nach H. K. OOSTERHUIS[5] wird dann diskontinuierlich mit 1%iger Essigsäure im siedenden Methanolbad (10 Liter je 10 Streifen) behandelt, damit die nicht mit Eiweiß beladenen Stellen farbstofffrei werden. In Ablehnung der photometrischen Auswertung erfolgt die Auswertung über die Elution mit einer Lösung aus 1 n Natronlauge und 96%igem Alkohol im Gemisch 1 : 1, dem zur Beseitigung einer Störung durch Spuren Schwermetall-Ionen 0,5 g Komplexon je Liter zugesetzt sind. Die

---

[1] J. exp. Biol. Med. **81**, 6 (1952).

[2] Arch. Biochem. Biophysics **59**, 33—44 (1955). The Rockefeller Inst. Medic. Res., New York (USA).

[3] GRABAR, P., u. C. WILLIAMS: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **10**, 193 (1953). — WILLIAMS, C., u. P. GRABAR: J. Immunology **74**, 158 (1955).

[4] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **74**, 1290—1300 (1955). St. Elisabeth Krankenhaus, Tilburg (Niederlande).

[5] J. Lab. clin. Med. **44**, 280 (1954); vgl. diese Z. **148**, 60 (1955/56).

ausgeschnittene Zone wird in 5 ml des Gemisches 10 min sich selbst überlassen; man schüttelt weitere 10 min und zentrifugiert die Papierschnitzel ab. Die Extinktion, bei 630 mμ gemessen, ist Eiweißmengen bis zu 0.75 mg je 2 cm² Papier streng linear proportional, wie an 10 μl-Proben 5—100%iger Serumlösungen festgestellt wird (der Fehler beträgt 0,2%). Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung ist so zufriedenstellend, daß folgende Normalwerte für Serum angegeben werden: Albumin 69,8 ± 1,5; α_1-Globulin 3,3 ± 0,3; α_2-Globulin 6.3 ± 0,6; β-Globulin 7,9 ± 0,8 und γ-Globulin 12,9 ± 1,3 Rel.-%. Der Analysenfehler wird — in gleicher Reihenfolge der Substanzen — zu ± 0,5, ± 0,3, ± 0,3, ± 0,3 und ± 0.4 Rel.-% gefunden.

Zur Identifizierung von Globulinen bei der Elektrophorese von Immunsera nach dem Verfahren von P. Grabar und C. Williams[1] hat R. J. Wieme[2] berücksichtigt, daß spezifisch wirksame Zusätze eine ebenso spezifische Änderung der Wanderweiten bewirken müssen und hat durch einen parallelen Vergleich eines mit Hämoglobin versetzten Serums und eines solchen ohne Zusatz mit ein und demselben Antiserum die Identifizierung von Haptoglobin ermöglichen können. Die Antigen-Antikörper-Bindung scheint hierbei keine Modifizierung zu erfahren.

Zur Papierelektrophorese der löslichen Proteide gesunder und viruskranker Pflanzen hat W. Kanngiesser[3] bei vergleichender Elektrophorese beobachtet, daß die langsamer wandernde der beiden Hauptzonen in durch Druckdialyse konzentrierten Extrakten durch Alterung denaturiert wird und daß an ihrer Stelle in Extrakten viröser Pflanzen die Zone des ähnlich langsam wandernden Virus erscheint. Dies wird an Gradientenkurven gezeigt, die mit 0,9 Milliamp. Streifen an homogenisierten Konzentraten gesunder und viruskranker Tabakblätter nach 3wöchiger Alterung in Kaliumascorbinat-Hydrogensulfit-Acetat-Pufferlösung mit 33% Glycerin bei p_H 7,0 in 0,03 m Lösung erhalten wurden, nach Anfärben mit Amidoschwarz und mit photometrischer Auswertung. K. Cruse

Über die Elutionschromatographie zur Trennung von Peptiden nach Partialhydrolyse von Eiereiweißlysozym berichtet A. R. Thompson[4]. 500 mg Lysozym werden 4 Tage lang bei 37° C mit 12 n Salzsäure hydrolysiert und mit Perameisensäure zur Oxydation der Disulfidbindungen behandelt[5]. Die Chromatographie erfolgt an einer Säule aus Dowex-50 (40—270 mesh), das Querverbindungen mit 4% Divinylbenzol statt wie bei Aminosäuren üblich 8% enthält. Die Säule (2 m × 1,8 cm) wird mit 0,05 m Ammoniumformiatpuffer von p_H 2,49 ins Gleichgewicht gebracht; der Durchfluß wird auf 8 ml/Std eingestellt. Elution erfolgt nach dem Gradientenprinzip: Der p_H-Wert des Elutionspuffers, Ammoniumformiat → Ammoniumacetat, steigt von 2,49 über 9 Zwischenstufen auf 6,81. Das Eluat (14 l) wird in 1600 Portionen aufgefangen. Von jeder 2. Probe gelangen 0,2 ml zur Bestimmung der Farbintensität, die mit Ninhydrin entsteht, nach S. Moore und W. H. Stein[6]. Da Ammoniak auch mit Ninhydrin einen Farbstoff bildet, muß jede Probe über Nacht bei 37° C im Vacuumexsiccator über Natriumhydroxyd und Schwefelsäure zur Trockne gebracht werden. Nach Zugabe von 0,5 ml 1 n Natronlauge wiederholt man

[1] Biochim. biophysica Acta **10**, 193 (1953).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **37**, 995—997 (1955). Univ. Gent (Belgien).

[3] Naturwissenschaften **42**, 631 (1955). Bayr. Landesanst. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz, München.

[4] Biochemic. J. **61**, 253 –263 (1955). Univ. Salt Lake City, Utah (USA) u. Wool Textile Res. Labs., C. S. I. R. O., Melbourne (Australien).

[5] Thompson, A. R.: Biochemic. J. **60**, 507 (1955).

[6] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 206, 209 (1952).

den Vorgang, und nach Zusatz eines Tropfens Wasser wird über frischer Schwefelsäure abermals getrocknet. Vor der Ninhydrinprobe neutralisiert man mit 1 ml 0,5 n Salzsäure. Die zu einem Farbmaximum gehörenden Proben werden zu einer Fraktion vereinigt. Diese Fraktionen bestehen noch aus Gemischen von Peptiden und Aminosäuren. Eine Entsalzung entfällt, da die Trockenrückstände der Fraktionen über Nacht im Hochvakuum durch Sublimation von den Pufferbestandteilen befreit werden. Die weitere Aufteilung erfolgt mit zweidimensionaler Papierchromatographie nach A. R. THOMPSON[1] und die N-Endgruppenbestimmung als Dinitrophenylderivat nach F. SANGER und E. O. P. THOMPSON[2]. Bei einigen Peptiden ermittelt Verf. die Aminosäurenreihenfolge nach F. SANGER[3]. Nach Verf. übertrifft die Methode alle anderen bei der Aufteilung von Peptidgemischen.

E. MÜLLER, Würzburg

Zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme von Gewebe konstruierten B. W. GRUNBAUM, B. V. SIEGEL, A. R. SCHULZ und P. L. KIRK[4] ein *ganz aus Glas* hergestelltes *Differential-Mikrorespirometer*. Es besteht aus zwei sterilisierbaren Reaktionsgefäßen mit flachem Boden (3 cm Durchmesser), welche mit Schliff durch eine Capillare mit 10 cm Meßskala (mit 0,5 mm-Teilung) verbunden sind. Die Verbindung zur Atmosphäre wird durch zwei kurze, horizontale Capillaren ermöglicht. Durch ein mit 10 μl 10%iger Kaliumhydroxydlösung getränktes, mittels eines Glasgestells in horizontaler Lage im Reaktionsgefäß befestigtes Filtrierpapier wird Kohlendioxyd absorbiert. Die Reaktionsgefäße werden in ein in einem Brutraum von 37° C befindliches Wasserbad (mit Rührvorrichtung) getaucht. Die Volumina der Reaktionsgefäße und der Verbindungscapillare werden vorher mit Quecksilber bestimmt und das Respirometer wird mit einer bekannten Menge Natriumhydrogencarbonat und überschüssiger Säure geeicht, die Schliffe mit Silicon geschmiert. Als Indicator dient ein Tropfen redest. Kerosen, der in der Verbindungscapillare durch Neigung des Apparates auf 2 oder 3 cm der Skala eingestellt wird. — Da die Zellen direkt in vorher sterilisierten Respirometerflaschen gezüchtet werden, erübrigt sich eine das Zellwachstum störende Überführung in andere Gefäße. Ein Reaktionsgefäß dient für die Kontrolle, das andere für den Versuch. — Die Empfindlichkeit des Apparates wurde durch Messung der Sauerstoffaufnahme von HeLa-Zellen, von Escherichia coli B-Zellen und von Mäusehirnhomogenat geprüft. H. CARLS

Zur quantitativen Bestimmung verschiedener höherer, gesättigter Fettsäuren in Blutserum, Chylus und Faeces benutzen J. H. VAN DE KAMER, N. A. PIKAAR, A. BOLSSENS-FRANKENA, C. COUVÉE-PLOEG und L. VAN GINKEL[5] die umgekehrte Phasenverteilungschromatographie nach J. BOLDINGH[6]. Vorher werden die aus 25 ml Serum in üblicher Weise erhaltenen Natriumsalze der Fettsäuren in 20 ml Wasser klar gelöst und nach Zugabe von 1 ml 33%iger KOH durch Oxydation mit (5—10 ml) Kaliumpermanganatlösung von ungesättigten Fettsäuren befreit. (15 min beständige Rotfärbung.) Nach 1 Std wird der Kaliumpermanganatüberschuß nach Ansäuern mit ungefähr 4 ml 50%iger Schwefelsäure (Gew./Vol-%) durch allmähliche Zugabe von festem $NaHSO_3$ entfernt. Darauf wird 96%iger Alkohol bis zu einer Alkoholkonzentration von annähernd 40% zugesetzt, dreimal mit Petroläther extrahiert, Schwefelsäure durch Waschen mit 20 ml schwach salzsaurem

[1] Biochemic. J. **60**, 507 (1955).
[2] Biochemic. J. **53**, 353 (1953).
[3] Biochemic. J. **45**, 563 (1949).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1069—1075. Univ. Berkeley, Calif. (USA).
[5] Biochemic. J. **61**, 180—186 (1955). T. N. O. und Univ. Hosp., Utrecht (Holland).
[6] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69**, 247 (1950); Internat. Conference on Biochem. Problems of Lipids, Brussels **1953**, 64; vgl. diese Z. **136**, 374 (1952).

Wasser entfernt und der Petroläther abgedampft. Der in 5 ml Aceton, das 20 Vol-% neutrales Arachisöl enthält, gelöste Rückstand wird in einer mit (21 cm) Gummipulver gefüllten zylindrischen Säule (45 cm, ∅ 10,8 mm) chromatographiert. Die Elution erfolgt mit Acetonwasserlösungen steigender Acetonkonzentration. Die einzelnen Fraktionen werden mit 0,005 n Natriumäthylatlösung im N_2-Strom titriert. Die Bestimmungen erstrecken sich auf Hexansäure, Oktansäure und Dekansäure, die ungesättigte Δ^{13}-Dokosansäure (C_{22}), Dodekansäure (C_{12}), Tetradekansäure (C_{14}), Hexadekansäure, Oktadekansäure, Eikosansäure (C_{20}) und Dokosansäure (C_{22}).

Nach einer weiteren Mitteilung von N. A. Pikaar[1] werden die Fettsäuren mit Alkohol-Äther (nach Bloor) vollständig aus dem Serum extrahiert, in Anwesenheit von Hydrochinon mit n-Natriumäthylatlösung zweimal bis zur Trockne im Stickstoffstrom eingedampft und dadurch vollkommen verseift. Aus der alkalischen Lösung wird der unverseifbare Rückstand mit Petroläther extrahiert, nach Ansäuern werden die freien Fettsäuren mit Petroläther extrahiert. Man destilliert den Petroläther ab und titriert in Äthylalkohol mit ungefähr 0,004 n-Natriumäthylatlösung die Gesamtmenge der Fettsäuren (Fehlergrenze ungefähr 2 %). Nach dieser Bestimmung werden die ungesättigten Fettsäuren, weil sie die Bestimmung der höheren gesättigten Fettsäuren ($> C_{12}$) stören würden, mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert. Hierbei werden auch die gesättigten C_6, C_8 und C_{10}-Fettsäuren angegriffen. Die weitere Trennung der Fettsäuren erfolgt chromatographisch nach der umgekehrten Phasenverteilungschromatographie von J. Boldingh[2], bei welcher die ruhende Phase aus mit Erdnußöl gequollenem Gummipulver, die bewegliche Phase aus Aceton-Wasser besteht. Um Analysenfehler zu vermeiden, muß das Gummipulver durch Behandlung mit salzsaurem Aceton gereinigt, besonders von ZnO befreit werden. Bei schlechtem Kugelmaterial der Kugelmühle enthält das Gummipulver Porzellanpulver, welches irreversibel Fettsäuren bindet. Bei gutem Kugelmaterial sind diese Verluste für C_8-Fettsäuren am größten und für höhere Fettsäuren ($> C_{14}$) praktisch Null. Da sie praktisch unabhängig von der Fettsäuremenge sind, ist eine Korrektur möglich, so daß die Fehlergrenze bei Mengen von 1 mg Fettsäuren ungefähr 5% beträgt. Zur schärferen Trennung werden außerdem die erste und die letzte Fettsäurefraktion halbiert. Bei Anwendung von 2—4 ml Serum sind 0,2 bis 1,0 mg Fettsäuren zu bestimmen. H. Carls

Die Harnstoffbestimmung in Blut und Harn gründet H. L. Rosenthal[3] auf die Messung der mit Diacetylmonoxim entstehenden Gelbfärbung[4]. Nach experimenteller Festlegung der optimalen Versuchsbedingungen wie Konzentration der Reaktionspartner, p_H-Wert und Erwärmungsgrad und -dauer ergibt sich *folgendes Verfahren*: Man bringt 1 ml eines 1 : 10 verdünnten, eiweißfreien Blutfiltrates in ein Reagensglas und verdünnt mit ~ 4 ml Wasser. Ein Blindwert mit Wasser und eine Standardlösung, die 0,05 mg Harnstoff enthält, laufen mit. Jede Probe versetzt man mit 3 ml 0,26—0,27 n Arsensäurelösung in konz. Salzsäure (aus gesättigter Lösung in konz. Salzsäure durch Verdünnen mit konz. Salzsäure hergestellt und jodometrisch eingestellt) und 1 ml 2,5%iger Diacetylmonoximlösung

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **74**, 627—632 (1955). Univ. Hosp. Utrecht (Holland).

[2] Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **69**, 247 (1950) u. Internat. Confer. on Biochem. Problems of Lipids. Brüssel 1953; vgl. diese Z. **136**, 374 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1980—1982 (1955). General. Hosp., Rochester, N. Y.

[4] Fearon, W. R.: Biochemic. J. **33**, 902 (1939).

in 5%iger Essigsäure, füllt auf 10 ml auf und stellt bedeckt für 30 min in ein siedendes Wasserbad, dessen Niveau immer das der Reaktionsgemische übersteigen muß. Unmittelbar nach 3 min Kühlen in Leitungswasser von 5—15° C wertet man im Klett-Summerson-Photometer mit Filter Nr. 47 bei Verwendung des Blindwertes als Nullpunkt aus (λ_{max} liegt bei 480—485 mμ). Die Absorptionskurve ist linear bei 10 ml Endvolumen bis 60 μg Harnstoff, bei 20 ml bis 80 μg und bei 40 ml bis 160 μg. Nur die erste Kurve beginnt im Nullpunkt. Vor der Absorptionsmessung kann man das Endvolumen (10 ml) durch Wasserzusatz vergrößern, wenn es erforderlich ist. Eiweißfreien Harn verdünnt man auf ein geeignetes Volumen. Zur Eiweißfällung eignen sich Trichloressigsäure, Phosphorwolframsäure, die in nicht zu hoher Konzentration anwesend sein darf, oder Cadmiumsulfat/Natriumhydroxyd. Obgleich die Reaktion nicht spezifisch ist, wird praktisch nur Harnstoff erfaßt. Zugesetzter Harnstoff wird bei Harn zu 94—103% und bei Blut zu 92—110% wiedergefunden. Die Methode ist 5mal empfindlicher als Fermentmethoden und gibt bei Urämie 8% höhere Werte. E. Müller, Würzburg

Einen papierchromatographischen Nachweis von α-Keto-isocapronsäure in menschlichem Blut beschreiben G. Biserte, R. Osteux und B. Dassonville[1]. Man behandelt die durch Zusatz von Wolframsäure zu Blutserum entstandene Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und extrahiert anschließend mit Äther, wobei alle Ketosäure-Hydrazone in Lösung gehen. Führt man mit diesen Lösungen papierchromatographische Entwicklungen mit Mischungen von a) Butanol—Äthanol—Wasser (60:15:75) oder b) Isoamylalkohol—Äthanol—Wasser (75:15:60) als mobiler Phase durch, so erscheinen neben dem bekannten Hydrazon der α-Ketoglutarsäure und den beiden isomeren Hydrazonen der Brenztraubensäure zwei Flecke I und II mit den R_f-Werten 0,70 und 0,80 bei Verwendung von a) bzw. 0,53 und 0,68, wenn mit b) entwickelt wurde. Werden diese Flecken eluiert und unter Druck mit Platinoxyd als Katalysator hydriert (bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure treten experimentelle Schwierigkeiten auf), so läßt sich als Reduktionsprodukt von I Leucin nachweisen, während die Identifizierung von II noch nicht gelungen ist. Die Entstehung von Leucin nach der Reaktion: $(NO_2)_2$-C_6H_3-NH-N=C(R)-COOH + 4 H → $(NO_2)_2$-C_6H_3-NH_2 + H_2N-CH(R)-COHO beweist, daß das Hydrazon der α-Keto-isocapronsäure vorgelegen haben muß.
K. Söllner

Zum qualitativen Nachweis von Barbituraten in biologischem Material schlagen O. A. Guagnini, E. E. Vonesch, A. M. Fassi und S. V. Guagnini[2] folgende *Arbeitsweise* vor: Gewebe wird homogenisiert, mit Weinsäure angesäuert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und in einem Extraktionsapparat kontinuierlich zuerst mit Petroläther, dann mit Methanol extrahiert. Proben von Blut können nach dem Trocknen unmittelbar mit Methanol extrahiert werden. Urin wird nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man mit Methanol auf. Der auf die eine oder andere Art erhaltene Extrakt wird aufsteigend mit Methanol als beweglicher Phase papierchromatographiert. Nach dem Trocknen werden die Flecke mit 5‰iger Kobaltacetatlösung besprüht, getrocknet und NH_3-Dämpfen ausgesetzt. Rötlichviolette Färbung zeigt Barbiturate an. Die Erfassungsgrenze dieses Verfahrens beträgt 10 μg. Irmgard Pfitzer

---

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 2263—2265 (1955).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1061—1068. Univ. und Gabinete Quím. Policia Federal. Buenos Aires (Argentinien).

Über die Bestimmung von Glycin in Plasma durch Mikrodiffusion berichten TH. B. SCHWARTZ, M. C. ROBERTSON und L. B. HOLMES[1]. Verff. führten das von H. N. CHRISTENSEN, T. R. RIGGS und N. E. RAY[2] modifizierte Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Glycin nach B. ALEXANDER, G. LANDWEHR und A. M. SELIGMAN[3] unter Zuhilfenahme eines Mikro-Diffusionsapparates (MD) nach CONWAY durch. In einem 15 ml-Zentrifugenglas verdünnt man 1 ml heparinisiertes Plasma oder Serum mit 4 ml 0,044 m Pikrinsäurelösung, rührt um und zentrifugiert. 0,5 oder 1 ml der überstehenden Lösung bringt man in die äußere Kammer eines MD und dampft unter einem Exhaustor zur Trockne ein. Nun fettet man den Rand des MD gut mit Vaseline (petrolatum) ein und bringt vorsichtig 0,5 ml Äthylphosphat in die äußere Kammer, wobei man durch Umschwenken dafür sorgt, daß der Eindampfrückstand völlig mit Äthylphosphat benetzt wird. Dann bringt man 2 ml Chromotropsäure-Reagens in die innere und unmittelbar darauf 0,5 ml Ninhydrin-Reagens in die äußere Kammer, schließt mit einem Glasdeckel luftdicht ab und läßt das Gerät zur Entwicklung von Formaldehyd über Nacht unter Lichtabschluß stehen. Verff. beschreiben eine Haltevorrichtung, die die serienmäßige Durchführung der Bestimmungen ermöglicht. Am folgenden Morgen überführt man den Inhalt der inneren Kammer in ein Reagensglas und erhitzt dieses unter Ausschluß von Licht 30 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen bestimmt man seine Lichtabsorption bei 570 mμ im Spektrophotometer unter Berücksichtigung eines mit reiner Pikrinsäure gewonnenen Blindwertes. Man vergleicht mit einer unter Verwendung von Glycinlösungen bekannten Gehaltes (0,10 μM/ml) hergestellten Standardkurve. — *Reagentien. 0,044 m Pikrinsäure-Lösung:* 22 g Pikrinsäure löst man in 2000 ml Wasser und titriert mit 0,1 n Natronlauge, Phenolphthalein als Indicator. *Chromotropsäure-Reagens:* 6 ml einer 5%igen Lösung von chromotropsaurem Natrium verdünnt man mit konz. Schwefelsäure auf 100 ml (im Kühlschrank 1 Woche haltbar). *Citratpuffer* p_H *5:* 42 g Citronensäure löst man in 400 ml 1 n Natronlauge und verdünnt mit Wasser auf 2000 ml (im Kühlschrank lagern!). *Ninhydrin-Reagens:* 2 g Ninhydrin löst man in 100 ml Citratpuffer (im Dunkeln 1 Woche haltbar). K. SÖLLNER

Kreatininbestimmung im Urin. M. SANZ-MUÑOZ[4] untersuchte die Kreatininbestimmungsmethoden auf Grund der Farbreaktionen mit alkalischer Pikratlösung (Reaktion von JAFFE) und mit alkalischer 3,5-Dinitrobenzoatlösung vergleichend unter Verwendung eines Klett-Sumerson-Photocolorimeter und des Beckman-Spektralphotometers. Die Reaktion von JAFFE wurde in der Modifikation von A. W. BONSNESS und H. H. TAUSSKY[5], die Dinitrobenzoatreaktion nach LANGLEY und EVANS[6] ausgeführt. Die Reagentien müssen in allen Fällen sehr sorgfältig gereinigt werden. Beide Methoden sind in μg-Bereichen von Kreatinin sehr gut brauchbar. Die mittleren Fehler betragen bei Ablesung im KLETT-SUMERSON-Colorimeter im Mittel etwa 2%, im Spektrophotometer ist die Genauigkeit noch größer. Für die JAFFE-Reaktion liegt der beste Anwendungsbereich bei 10—50 μg Kreatinin (Temperatur 25—30° C), die Methode von LANGLEY und EVANS ist zwischen 10 μg und 125 μg Kreatinin, gegebenenfalls auch bis 250 μg Kreatinin anwendbar. IRMGARD PFITZER

---

[1] J. Labor. clin. Med. **46**, 657—661 (1955). Duke Univ., Durham, N. C. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **23**, 1521 (1951); vgl. diese Z. **137**, 79 (1952/53).
[3] J. biol. Chemistry **160**, 51 (1945).
[4] An. Real Acad. Farmac. **21**, 231—242 (1955). Instituto Español de Fisiología y Bioquímica.
[5] J. biol. Chemistry **158**, 581 (1945).
[6] J. biol. Chemistry **115**, 333 (1936).